

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Rafael Güntzel Arenhart

**MÉTODO DE PREVISÃO DE LIMAR DE PERCOLAÇÃO E
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM COMPÓSITOS
POLIMÉRICOS POR SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Guilherme M. O.
Barra

Florianópolis

2012

Rafael Güntzel Arenhart

**MÉTODO DE PREVISÃO DE LIMAR DE PERCOLAÇÃO E
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM COMPÓSITOS
POLIMÉRICOS POR SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis.

Prof. Dr. Carlos A. S. de Oliveira
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Marcos Akira D’Ávila
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Celso Peres Fernandes
Universidade Federal de Santa Catarina

Para Carolina

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Guilherme Mariz de Oliveira Barra, por toda a sua ajuda, apoio, incentivo e confiança durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Celso Perez Fernandes pela ajuda concedida na construção desta dissertação.

Aos colegas Tiago Cardoso, Bruno Ceragioli, Luiz Ecco, Nilda Martins, Cláudia Merlini, Sílvia Ramôa, Felipe Rzatki, Gabriel Targa e Jaime Ocaña pela amizade, companheirismo e troca de ideias.

Aos meus pais, Marco Antônio Arenhart e Lisete Matte Güntzel, por me acompanharem durante toda essa etapa.

Em especial à minha companheira Carolina Helena Pasta, por toda sua compreensão e incentivo, mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos, por tudo o que compartilhamos, e principalmente à Rafael Pedretti, por esclarecer tantas dúvidas de programação.

E finalmente à CAPES, pela bolsa concedida.

Chi poco pensa, molto erra

(Leonardo da Vinci)

RESUMO

O desenvolvimento de compósitos condutores de eletricidade com propriedades cada vez mais específicas vem impulsionando avanços tecnológicos nas últimas décadas, sobretudo no setor eletro eletrônico. A concentração mínima de aditivos condutores necessária para que o compósito efetivamente conduza eletricidade é chamada de limiar de percolação, e a sua caracterização é essencial para a confecção de compósitos com propriedades ajustadas para aplicações especializadas. No presente trabalho foi feita a previsão do limiar de percolação e da condutividade elétrica dos compósitos utilizando um simulador por método de Monte Carlo programado em *Python*. A simulação foi feita levando em consideração a geometria do aditivo condutor, sendo que o simulador foi programado para aplicar partículas esféricas ou cilíndricas, em compósitos bidimensionais ou tridimensionais. O tamanho das partículas foi simulado de duas formas: com dimensão constante e com variação das dimensões das partículas (polidispersão). Os resultados da simulação do limiar de percolação foram comparados com resultados encontrados na literatura de compósitos de grafite sintética em polímero de cristal líquido e também com resultados obtidos experimentalmente de compósitos de polipirrol (PPy) particulado ou fibras de sílica amorfa revestidas com PPy em poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Os resultados demonstraram que é possível prever os valores de limiar de percolação através do simulador conhecendo os dados de dispersão da geometria do aditivo condutor. Em seguida foram realizadas as simulações de condutividade do compósito assumindo resistência de tunelamento entra as partículas de aditivo condutor e os resultados comparados novamente com os compósitos de grafite e PPy. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que o método de Monte Carlo é eficaz para prever a variação de condutividade elétrica e limiar de percolação de sistemas experimentais, contribuindo para a redução da quantidade de amostras preparadas e auxiliando na compreensão dos fenômenos envolvidos na presença de condutividade elétrica em compósitos.

Palavras-chave: Limiar de percolação, Condutividade elétrica, Simulação de Monte Carlo

ABSTRACT

The development of electrically conductive composites with increasingly specific properties has resulted in a boost to technological advances in the last decades, specially in the electric and electronic sectors. The minimal amount of conductive fillers necessary to the composite to effectively conduct electricity is called percolation threshold, and its characterization is essential to the production of composites with properties adjusted to specialized applications. In the present work, the prediction of the percolation threshold and the conductivity of composites was executed through a simulator based on the Monte Carlo method programed in *Python*. The simulation was performed taking into account a geometry of the conductive filler, as the simulator was coded to apply either spherical or cylindrical particles in two-dimensional or three-dimensional composites. The particle sizes were simulated in two different ways: with constant dimensions or with variable dimensions (polydisperse). The results of the simulated percolation threshold were compared with results found in the literature of synthetic graphite in liquid crystal polymer composites and also with experimental results obtained from polypyrrole (PPy) particles or amorphous silicate fibers coated with PPy (Ppy.FSA) in Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composites. The results demonstrate that it is possible to obtain percolation threshold values through the simulator using the conductive filler's geometric variability data. Next, the composite's conductivity was simulated applying the tunneling resistance concept to the contact between filler particles and the results were again compared to that of graphite and PPy composites. The results obtained in this study demonstrated that the Monte Carlo method is efficient in predicting of the percolation threshold and the variation of electric conductivity of experimental systems, which can allow a decrease in the number of specimens and also contribute to the comprehension of the phenomena involved in the electrical conductivity of composites.

Keywords: Percolation threshold, Electrical conductivity, Monte Carlo Simulation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Condutividade elétrica em função da concentração de grafite expandida em um matriz de PPS	32
Figura 2: Condutividade elétrica em função da concentração de flocos de grafite em um matriz de PPS	32
Figura 3: Condutividade elétrica em função da concentração de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em um matriz de PS	33
Figura 4 – Resistividade em função da concentração de nanotubos de carbono (NC) e grafite em uma matriz de POM	33
Figura 5 - Variação da condutividade elétrica em função da concentração de fibras de carbono em matriz de PMMA	34
Figura 6 – Esquema ilustrativo do efeito da razão de aspecto na formação de caminhos condutores e redução do limiar de percolação	36
Figura 7 – Limiar de percolação em função da razão de aspecto de fibras com volume constante segundo a equação 2	38
Figura 8 – Sobreposição de partículas	40
Figura 9 – Efeito da discretização do espaço no formato das fibras ...	41
Figura 10 – Volume excluído em função da razão de aspecto para fibras com ondulação	42
Figura 11 – limiar de percolação em função da razão de aspecto para fibras com diferentes ondulações	42
Figura 12 – Resistência de contato em função da distância de tunelamento de nanotubos de carbono em uma matriz de epóxi	44
Figura 13 – Montagem experimental do sistema de destilação	45
Figura 14 – Montagem experimental do sistema de polimerização	46
Figura 15 – Procedimento experimental para a confecção dos filmes .	47
Figura 16 – Esquema de medida de condutividade elétrica por ensaio de quatro pontas	48
Figura 17 – Processo de tratamento de imagens	50
Figura 18 – Modos de distribuição dos elementos condutores	51
Figura 19 – Etapas de varredura da matriz	54
Figura 20 – Relações de adjacência	55
Figura 21 – Sistema de resistores para espaço tridimensional	57
Figura 22 – Sistema de resistores em espaço bidimensional	57
Figura 23 – Representação da área excluída entre dois retângulos idênticos com um ângulo θ entre eles	60
Figura 24 – Representação do número de percolações em função do tamanho da matriz, para diversas concentrações	67
Figura 25 – Representação do número de percolações assumindo uma média para os valores de matrizes de dimensão entre 36 e 78	68

Figura 26 – Regressão linear do número de percolações em 100 em função da concentração de sítios abertos para diversas dimensões de arestas	70
Figura 27 – Coeficiente angular da regressão linear da chance de percolação para diferentes tamanhos de matriz em função da concentração de sítios abertos	72
Figura 28 – Limiar de percolação monodisperso em função da razão de aspecto	75
Figura 29 – Limiar de percolação para fibras polidispersas	76
Figura 30 – Condutividade elétrica em função da concentração de grafite sintética, em um compósito de grafite sintética em uma matriz de polímero de cristal líquido	77
Figura 31 – Grafite sintética	78
Figura 32 – Comparação da distribuição logarítmica normal com os dados da Tabela 8	79
Figura 33 – Gráfico dos coeficientes angulares das regressões lineares do número de percolações em função da dimensão da matriz para diversas concentrações de carga	81
Figura 34 – Comparação dos limiares de percolação simulados sem e com polidispersão da razão de aspecto	82
Figura 35 – Condutividade em função da concentração, para dados experimentais e teóricos com e sem resistência de tunelamento	83
Figura 36 – Partículas de PPY	84
Figura 37 – Fibras de sílica amorfa puras	85
Figura 38 – Fibras de sílica amorfa revestidas e Ppy	85
Figura 39 – Perda de massa em função da temperatura em uma amostra de PPY sob atmosfera de O ₂	86
Figura 40 – Perda de massa de fibras de sílica amorfa revestidas de PPY sob uma atmosfera de O ₂	87
Figura 41 – Imagens de microscopia ótica com ampliação de 50x das amostras 1 (a;b), 2 (c;d) e 3(e;f)	88
Figura 42 – imagens de microscopia ótica com ampliação de 100x das amostras 5 (a;b;c), 6 (d;e;f) e 7(g;h;i)	89
Figura 43 – Condutividade em função da concentração de Fibras de sílica revestidas com PPY em uma matriz de PVDF	91
Figura 44 – Avaliação de dispersão logarítmica normal da razão de aspecto das fibras de sílica amorfa revestida de PPY	94
Figura 45 – Definição do limiar de percolação simulado	95
Figura 46 – Comparação do limiar de percolação simulado com dados experimentais para fibras de sílica revestidas com PPY em uma matriz de SBS	96

Figura 47 – Comparação entre valores experimentais e simulados para a condutividade de compósitos de fibras revestidas de PPy em matriz de PVDF	97
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura química da unidade de repetição de alguns polímeros com cadeia conjugada	29
Tabela 2 - Limiares de percolação na literatura	65
Tabela 3 – Total de matrizes em 100 que apresentam percolação para diversas concentrações de sítios abertos e dimensão de aresta de matriz	66
Tabela 4 – Regressão linear do número de percolações em função da concentração	69
Tabela 5 – Coeficientes angulares e lineares para as retas de ajuste do número de percolações em função da dimensão da matriz para várias concentrações de sítios abertos	71
Tabela 6 – Segunda série de dados para percolação bidimensional	73
Tabela 7 – Terceira série de dados para percolação bidimensional	73
Tabela 8 – Distribuição de tamanho de partículas de grafite por análise de peneiras	79
Tabela 9 – Número de percolações em 10 para a simulação da grafite sintética	81
Tabela 10 – Ocupação média nas amostras	90
Tabela 11 – Análise de condutividade elétrica das amostras	91
Tabela 12 – Dimensão das fibras de sílica amorfa recobertas de PPy ..	93

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

FSA.PPy – Fibras de sílica amorfa revestidas de polipirrol

NC – Nanotubos de carbono

PIC – Polímero intrinsecamente condutor

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

POM – Poliacetal

PPS – Poli(fênil sulfona)

PPy – Polipirrol

Py – Pirrol

RAM – *Random access memory* (memória de acesso aleatório)

SBS – Copolímero de estireno e butadieno

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS	27
1.1.1 Objetivo geral	27
1.1.2 Objetivos específicos	27
2 Revisão Bibliográfica	29
2.1 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	29
2.2 COMPÓSITOS ELETRICAMENTE CONDUTORES	31
2.3 PERCOLAÇÃO	34
2.4 MÉTODO DE MONTE CARLO	39
2.5 PERCOLAÇÃO-TUNELAMENTO	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 MATERIAIS	45
3.2 MÉTODOS	45
3.2.1 Destilação do pirrol	45
3.2.2 Polimerização do polipirrol	45
3.2.3 Revestimento das fibras de sílica amorfa	46
3.2.4 Confeção dos filmes condutores	47
3.3 CARACTERIZAÇÃO	47
3.3.1 Condutividade elétrica	47
3.3.2 Microscopia ótica	49
3.3.3 Análise de imagens de microscopia ótica	49
3.4 SIMULAÇÃO POR MÉTODO DE MONTE CARLO	50
3.4.1 Métodos de distribuição dos elementos condutores na matriz	51
3.4.1.1 Distribuição de pontos dispersos	51
3.4.1.2 Distribuição de fibras	52
3.4.1.3 Distribuição de partículas esféricas/circulares	53
3.4.2 Verificação de percolação	53
3.5 PREVISÃO DA CONDUTIVIDADE	56
3.5.1 – Montagem da rede de resistências	56
3.5.2 – Cálculo do número de contatos	58
3.5.3 – Associação das resistências de contato	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 AVALIAÇÃO DO SIMULADOR	65
4.1.1 Avaliação do simulador com matriz bidimensional	65
4.1.2 Avaliação do simulador com matriz tridimensional	74
4.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA POLIDISPERSÃO NO LIMAR DE PERCOLAÇÃO	74

4.3 PREVISÃO DO LIMAR DE PERCOLAÇÃO COM O SIMULADOR COMPARADA COM DADOS DA LITERATURA	76
4.4 PREVISÃO DA CONDUTIVIDADE COM O SIMULADOR COMPARADA COM DADOS DA LITERATURA	82
4.5 CONFEÇÃO DOS FILMES CONDUTORES	84
4.6 SIMULAÇÃO DO LIMAR DE PERCOLAÇÃO	92
4.7 PREVISÃO DA CONDUTIVIDADE	96
5 CONCLUSÃO	99
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
7 BIBLIOGRAFIA	103
APÊNDICE A – CÓDIGO FONTE DO SIMULADOR 2D	107

1- INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos vêm ocupando espaço cada vez maior em aplicações tecnológicas pela possibilidade de substituição aos materiais metálicos e cerâmicos. Entretanto, a aplicação de alguns polímeros, sobretudo no setor eletro-eletrônico, fica limitada pela baixa condutividade elétrica quando comparada a dos metais. Para atender a estas situações, pesquisas vêm sendo direcionadas para a modificação de polímeros já existentes, através da incorporação de aditivos condutores, tais como negro de fumo, nanotubos de carbono e partículas metálicas. Estes materiais, denominados como compósitos condutores de eletricidade, apresentam como estrutura uma matriz (em maior quantidade da fração em volume) do polímero a ser modificado e uma fase constituída por aditivo condutor.

No final da década de 70, foi observado que o poliacetileno, polímero constituído por ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia, poderia ter sua condutividade elétrica aumentada em até doze ordens de grandeza, atingindo valores de 10^3 S.cm^{-1} , através de sua exposição a vapores de agentes oxidantes ou redutores. A partir de então, foi desenvolvida uma nova classe de materiais poliméricos, chamada de “metais sintéticos” ou polímeros intrinsecamente condutores (PICs), cuja importância está relacionada com as suas propriedades elétricas, óticas e magnéticas.

Entre os PIC utilizados como aditivos condutores em matrizes de polímeros isolante, o polipirrol (PPy) destaca-se por apresentar estabilidade térmica, facilidade de síntese e condutividade elétrica que pode ser controlada pelo seu estado de oxidação, além de possuir um comportamento eletroquímico diferenciado. Porém, os PICs, incluindo o PPy, apresentam baixas propriedades mecânicas e dificuldade de processamento quando comparados com os polímeros de engenharia. Uma alternativa encontrada para contornar essas limitações é a produção de misturas físicas do PIC com polímeros isolantes.

As misturas físicas de PICs com polímeros isolantes são chamadas de blendas poliméricas condutoras de eletricidade, e em alguns casos também são enquadradas dentro dos compósitos condutores de eletricidade. O desenvolvimento dessas misturas intensificou-se devido à combinação sinérgica dos componentes e a viabilidade de utilização em diversas aplicações tecnológicas, tais como: tintas para blindagem eletromagnética ou dissipação de cargas estáticas, revestimentos para proteção contra corrosão em metais, sensores mecânicos, sensores iônicos, entre outras.

A condutividade elétrica das misturas poliméricas condutoras de eletricidade pode ser explicada pela teoria da percolação que se baseia na formação de uma rede percolativa na matriz do polímero isolante. Quando a concentração de aditivo condutor ultrapassa um certo valor crítico, conhecida como limiar de percolação, há um grande aumento da condutividade elétrica da mistura devido a formação de caminhos condutores que facilitam o transporte de elétrons na matriz isolante.

O limiar de percolação e condutividade elétrica das misturas condutoras dependem das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Desta forma, a composição química do aditivo condutor, sua distribuição, razão de aspecto, orientação e forma influenciam as propriedades finais do novo material produzido.

Desta forma, o limiar de percolação é uma característica influenciada por diversos fatores e sua determinação é essencial para o desenvolvimento de novos compósitos condutores com propriedades adequadas para determinadas aplicações. A importância da determinação do limiar de percolação ocorre porque é necessário que a concentração de aditivo condutor em um compósito seja superior ao limiar de percolação, porém, concentrações elevadas de aditivo estão associadas a aumento de custos e perda de propriedades mecânicas. Dessa forma, o estudo do limiar de percolação permite a fabricação de um novo material polimérico com a combinação das propriedades da matriz polimérica com as do aditivo condutor.

A determinação do limiar de percolação ainda é realizada por métodos empíricos, que baseiam-se na fabricação de grande quantidade de misturas contendo diferentes concentrações do aditivo condutor. Após a obtenção das mesmas, traça-se uma curva da condutividade elétrica em função da concentração do aditivo condutor e determina-se, então o limiar de percolação a partir dos dados obtidos. Esse procedimento apresenta desvantagens, pois exige elevado gasto de matéria prima, consumo de energia e tempo de preparação. Desta forma, um grande esforço têm sido empreendidos para desenvolver métodos de previsão para o limiar de percolação a partir das características do polímero isolante e do aditivo condutor, sem a necessidade de fabricar grande quantidade de compósitos.

Duas principais abordagens são utilizadas na previsão do limiar de percolação: método analítico e simulação computacional. Ambos os métodos apresentam limitações, mas existem muitos trabalhos sendo desenvolvidos sobre esses métodos, muitos dos quais apresentam resultados promissores. Na abordagem de simulação computacional é

muito utilizado o método de Monte Carlo, que gera números aleatoriamente para montar um sistema de simulação. Na área da percolação, a simulação de Monte Carlo é utilizada para gerar representações computacionais dos elementos isolantes e condutores em um compósito, que são posteriormente analisadas. Essa representação pode ser feita em uma matriz com um número finito de elementos, resultando em um espaço discretizado. O programa avalia então a partir dessa representação as propriedades de percolação e condutividade do compósito.

Desta forma, a previsão do limiar de percolação e condutividade elétrica levando em consideração a geometria e distribuição do aditivo através da simulação de Monte Carlo é um método bastante promissor para auxiliar no desenvolvimento de misturas condutoras de eletricidade com propriedades adequadas em aplicações específicas.

1.1 – Objetivos:

1.1.1 – OBJETIVO GERAL:

- Desenvolver um método computacional de previsão de limiar de percolação e condutividade elétrica para compósitos condutores levando em consideração a geometria dos aditivos condutores, utilizando a simulação de Monte Carlo.

1.1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Desenvolver um programa simulador utilizando a simulação de Monte Carlo para obter o limiar de percolação e variação da condutividade elétrica em função do aditivo condutor para compósitos ou blendas poliméricas condutoras de eletricidade levando em consideração a polidispersão da geometria de aditivos condutores.

Investigar experimentalmente o efeito da concentração e da razão de aspecto de um aditivo condutor, o polipirrol (PPy), na condutividade elétrica de misturas com matriz de poli(cloreto de vinilideno) (PVDF).

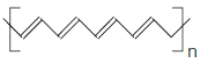
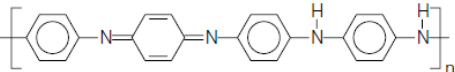
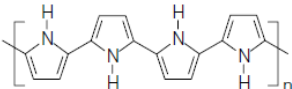
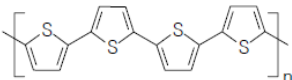
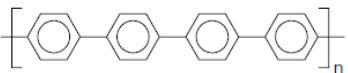
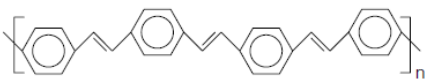
Comprovar a efetividade do método de simulação na previsão do limiar de percolação e da condutividade elétrica das misturas comparando os resultados teóricos com os experimentais obtidos neste trabalho e na literatura.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES (PIC)

O primeiro estudo reconhecido sobre polímero intrinsecamente condutor (PIC) ocorreu na década de 1970, quando uma polimerização de acetileno foi acidentalmente feita com uma quantidade 1000 vezes maior de catalisador do que o especificado. Como resultado, o polímero se tornou um filme prateado e eletricamente condutivo. Desde então, estudos de polímeros conjugados, formados a partir de monômeros aromáticos ou heterocíclicos, tais como a anilina, pirrol, tiofeno, fenileno e seus derivados, capazes de conduzir eletricidade, têm sido feitos [1]. Na Tabela 1 são apresentadas as estruturas químicas das unidades de repetição e de alguns polímeros conjugados.

Tabela 1 - Estrutura química da unidade de repetição de alguns polímeros com cadeia conjugada [1]

Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Na Tabela 1 também são apresentados alguns valores de condutividade elétrica para esses polímeros. Esses valores são condutividades que podem ser atingidas pelos materiais, mas de forma geral as condutividades obtidas na prática são inferiores. Para comparação, os valores de condutividade elétrica do cobre é 6×10^5 S/cm e do aço 1010 é 7×10^4 S/cm.

Um polímero potencialmente condutor deve apresentar um baixo potencial de oxidação, para que este seja facilmente oxidado ou reduzido. Isto leva a escolha de um polímero com cadeia poliênica conjugada que é constituído de ligações duplas e simples, alternadas ao longo da cadeia principal, esse arranjo possibilita uma sobreposição dos orbitais eletrônicos, formando bandas de valência e de condução. A condutividade destes materiais pode ser alcançada mediante a oxidação ou redução da cadeia polimérica, isto é, "retirando" elétrons (oxidação-tipo P) ou "adicionando" elétrons (redução-tipo N). Este processo, também conhecido como dopagem, pode ser feito quimicamente e durante a síntese do polímero [1].

Dentre os PICs, o polipirrol (PPy) possui estabilidade térmica elevada, facilidade de síntese e condutividade elétrica que pode ser controlada pelo seu estado de oxidação, além de possuir um comportamento eletroquímico diferenciado. Devido à essas características, o PPy vem sendo utilizado em várias linhas de pesquisas, entre elas a imobilização de enzimas, dispersão controlada de fármacos, biossensores, sensores de gases, baterias poliméricas recarregáveis e aditivos anticorrosivos para tintas. [2].

A obtenção do polipirrol ocorre através da polimerização dos monômeros de pirrol, sendo normalmente realizada a partir do método eletroquímico ou químico. Na oxidação eletroquímica, o monômero pirrol é dissolvido juntamente com um "sal eletrólito" em solvente comum e a solução é então submetida a oxidação em uma célula eletroquímica. O resultado é o crescimento de um filme condutor de polipirrol na superfície do eletrodo de trabalho. O método eletroquímico possibilita a incorporação homogênea do agente dopante no polímero em crescimento, obtenção direta do polímero na forma de filmes e maior controle nos parâmetros de polimerização (densidade de corrente e diferença de potencial elétrico), no entanto, este processo é limitado à produção em escala de laboratório. Na polimerização química do PPy, o agente oxidante, (por exemplo: sais de Fe(III), persulfatos, entre outros), é adicionado em uma dispersão aquosa de pirrol (Py), resultando em um precipitado de coloração preta. De uma forma geral, a condutividade elétrica do PPy quando sintetizado quimicamente

apresenta valores inferiores ao método eletroquímico. Entretanto, a síntese química tem a vantagem de produzir polipirrol em escala industrial e, em alguns casos, podem-se obter polímeros de alta massa molar.

É importante destacar que os parâmetros de processamento afetam propriedades finais do PPy, como por exemplo, a estabilidade térmica e condutividade elétrica. Entre os parâmetros de processamento que podem influenciar as propriedades do PPy estão a concentração e o tipo dos agentes dopante e oxidante, temperatura, tempo de reação, o solvente utilizado[2].

2.2 – COMPÓSITOS ELETRICAMENTE CONDUTORES

A aplicação industrial de polímeros intrinsecamente condutores como o PPy possui limitações, principalmente porque estes materiais, quando dopados, apresentam uma baixa solubilidade em solventes orgânicos, baixa resistência mecânica e dificuldade de processamento por fusão quando comparados aos polímeros comerciais de uso geral.

Existem, porém, alternativas encontradas para contornar estas limitações, uma delas consiste na fabricação de compósitos eletricamente condutores, que são misturas formadas por uma matriz polimérica isolante com partículas de aditivos condutores[1]. Esses compósitos condutores tem atraído bastante atenção nos últimos anos, justamente por combinar a processabilidade e as propriedades mecânicas dos polímeros isolantes com as propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos polímeros condutores. A obtenção dos compósitos condutores pode ser feita por diferentes técnicas, entre elas o método eletroquímico, a mistura mecânica, a mistura em solvente comum e a polimerização do polímero condutor na presença da matriz de polímero isolante[3].

A obtenção de compósitos eletricamente condutores envolve não apenas a seleção dos polímeros que serão utilizados como aditivo condutor e matriz isolante, mas também a determinação da concentração de aditivo condutor. Conforme esperado, as propriedades elétricas do compósito dependem da proporção entre os componentes, porém esse comportamento não é linear e nem segue a regra das misturas. Alguns exemplos da variação de condutividade em função da concentração de aditivos condutores em polímeros estão expostos nas Figuras 1, 2, 3 e 4.

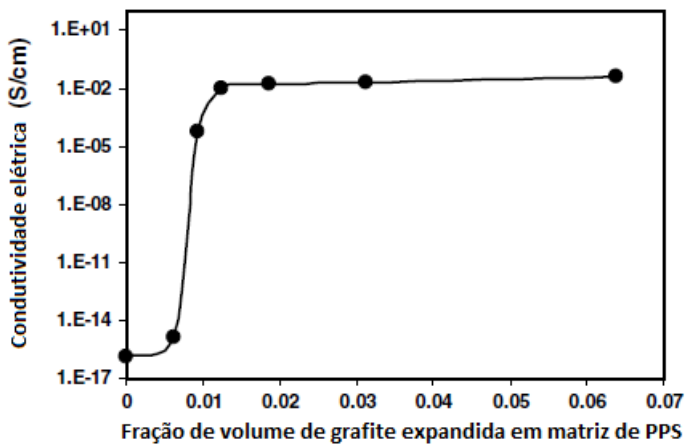


Figura 1: Condutividade elétrica em função da concentração de grafite expandida em poli(sulfeto de fenileno) (PPS) [4]

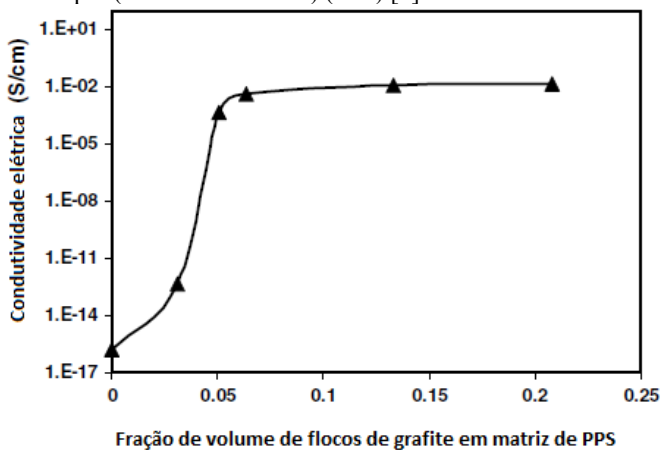


Figura 2: Condutividade elétrica em função da concentração de flocos de grafite em PPS [4]

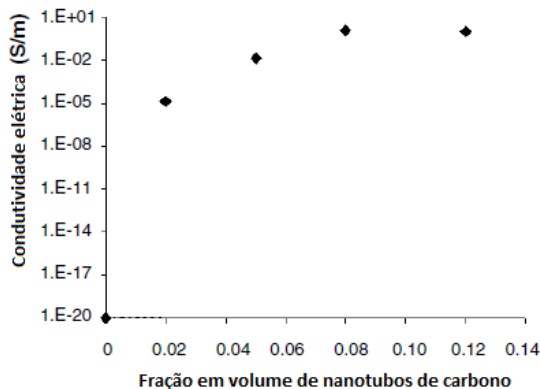


Figura 3: Condutividade elétrica em função da concentração de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em poliestireno (PS) [5]

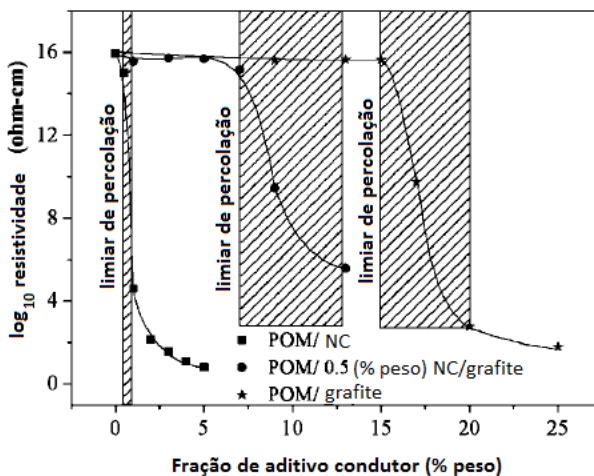


Figura 4 – Resistividade em função da concentração de nanotubos de carbono (NC) e grafite em uma matriz de POM [6]

Conforme pode ser observado nas Figuras 1 a 4, a condutividade dos compósitos condutores é incrementada quando se aumenta a quantidade de aditivos condutores. A variação da condutividade em função de aditivos, porém, apresenta um comportamento crítico, e uma das teorias utilizadas para explicar esse

comportamento é a teoria da percolação.

2.3 – PERCOLAÇÃO

A Figura 5 apresenta a curva da condutividade elétrica em função da concentração de aditivos condutores em um compósito condutor de eletricidade.

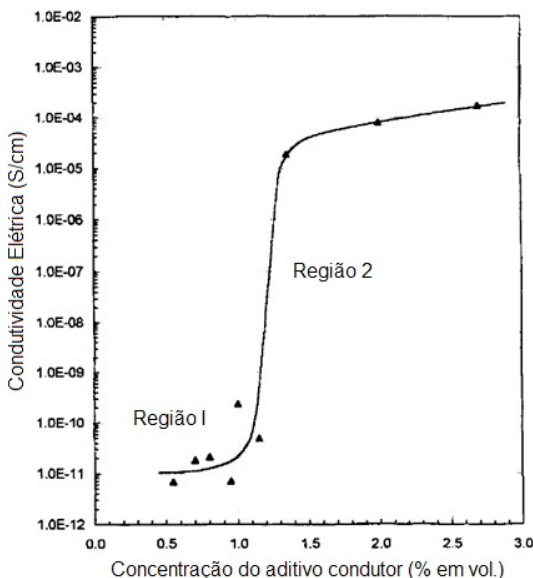


Figura 5 - Variação da condutividade elétrica em função da concentração de fibras de carbono em matriz de PMMA[7]

O compósito representado na Figura 5 é constituído por uma matriz de poli (metacrilato de metila) (PMMA) com fibras de carbono. Em baixas frações volumétricas do aditivo condutor (Região 1) a condutividade da mistura é essencialmente aquela do meio isolante, enquanto para concentrações maiores (Região 2), em aproximadamente 1,1% de concentração em volume de fibras de carbono, ocorre uma transição na qual a condutividade do compósito aumenta drasticamente. A teoria da percolação vem sendo utilizada para explicar esse comportamento.

A teoria da percolação foi proposta em 1957 por Simon

Broadbent e John Hammersley, como um modelo matemático de propagação em meios aleatórios. Tal situação pode ser visualizada como uma rocha porosa sendo submersa em água, questionando-se então se o líquido pode atravessar os poros (espaços abertos) comunicantes, espalhando-se de forma generalizada pelo interior da rocha. Esta teoria tem sido estudada por físicos e matemáticos desde a sua proposição[8]. Segundo a teoria, a água atinge o centro da rocha dependendo da proporção entre espaços abertos (poros) e espaços fechados (rocha), existindo uma concentração de poros abertos a partir da qual, para uma rocha infinita, a chance do líquido chegar até o centro passa de 0 para 1. Essa concentração é chamada de limiar de percolação.

A representação do espaço onde ocorre a percolação depende de dois fatores: o tipo de látice e o tipo de percolação. O látice é a determinação de como o espaço é subdividido, sendo que os látices mais comuns são os quadrados e cúbicos, para espaços bidimensionais e tridimensionais, respectivamente. O tipo de percolação pode ocorrer de duas formas: por sítio ou por ligação.

A percolação por sítio ocorre quando para cada elemento do látice é estabelecido se ele está aberto ou fechado, sendo que se ele estiver aberto, ele conduz para os elementos abertos adjacentes. Se a percolação for por ligação, para cada fronteira entre dois elementos, é determinado se existe comunicação entre esses dois sítios. No presente trabalho, será considerada a percolação em látices quadrados ou bidimensionais e percolação por sítio. Essas escolhas foram tomadas porque os látices quadrados e cúbicos são de mais fácil implementação e também por serem utilizados em todos os artigos encontrados, enquanto a escolha por percolação por sítio é feita porque existe uma relação de igualdade entre a concentração em área ou volume de aditivos condutores e a concentração de sítios condutores na matriz de percolação, o que não ocorre com a percolação por ligação.

A teoria de percolação é aplicada aos compósitos eletricamente condutores para justificar o seu comportamento crítico, associando o aumento da condutividade à formação de aglomerados de partículas condutoras adjacentes que permitem que a corrente atravesse o material sem passar pelo material isolante, de forma similar à como a água pode chegar ao centro da rocha porosa. Sob esta interpretação, que será utilizada neste trabalho, o limiar de percolação corresponde à concentração crítica em que a condutividade elétrica da mistura aumenta drasticamente com a inclusão de maiores quantidades de aditivo condutor.

O limiar de percolação é de grande importância para o

desenvolvimento de compósitos eletricamente condutores, pois a concentração utilizada deve ser maior do que o limiar para que ocorra um aumento significativo na condutividade. O uso de maiores quantidades de aditivos condutores resulta em aumento de custo e, em muitas vezes, na redução de propriedades mecânicas do compósito. Por esse motivo, é importante conhecer o limiar de percolação e também encontrar formas de reduzi-lo.

Uma das formas de reduzir o limiar de percolação é através da utilização de aditivos com cargas condutoras em forma de fibras. Muitos trabalhos abordam a influência da razão de aspecto no limiar de percolação de compósitos, mas apesar de existirem variações no método para a determinação do limiar, é normalmente aceito que partículas com maior razão de aspecto resultam em menores limiares de percolação [9,10]. Essa relação é esquematizada na Figura 6.



Figura 6 – Esquema ilustrativo do efeito da razão de aspecto na formação de caminhos condutores e redução do limiar de percolação. [11]

Existem vários esforços na literatura para determinar matematicamente o limiar de percolação, bem como a variação da condutividade em função da concentração de aditivos condutores nos compósitos condutores. Um dos métodos mais comuns está demonstrado pela equação 1 [8], que atribui um comportamento exponencial à condutividade em função da concentração do aditivo condutor.

$$\sigma = c(\varphi - \varphi_p)^t \quad (1)$$

Sendo:

σ – a condutividade elétrica

φ – a fração volumétrica do aditivo condutor

c – a constante de proporcionalidade

ϕ_p – a fração de aditivo condutor no limiar de percolação

t – o expoente crítico

O expoente crítico (t) é definido na literatura como uma variável relacionada ao número médio de contatos em cada partícula de um compósito condutor. O seu valor aproximado é relacionado com a forma de dispersão das partículas: se as partículas estiverem dispersas em uma superfície bidimensional, seu valor é próximo a 1,3, enquanto que se elas estiverem dispersas em um volume tridimensional, o valor é próximo a 1,9 [12]. Como curiosidade, o valor do expoente crítico é bastante estudado, existindo trabalhos para defini-lo em espaços com até 20 dimensões[8].

A equação 1 não contém termos que considerem, de forma explícita ou implícita, fatores como geometria dos aditivos condutores, afinidade química, morfologia de dispersão e outros fatores que afetam o limiar de percolação dos compósitos condutores, e portanto não pode ser resolvida a partir da caracterização das propriedades do sistema. A única forma de resolver as constantes da equação 1 é utilizando pares de dados de condutividade em função da concentração obtidos experimentalmente, portanto a equação não pode ser utilizada para prever o limiar de percolação antes da fase experimental do desenvolvimento de um novo compósito condutor.

Existe uma classe de modelos matemáticos chamada de modelos *ab initio*, que define modelos que podem ser resolvidos unicamente a partir da caracterização da situação inicial. Estes modelos são muito valorizados, pois podem ser utilizados na previsão do comportamento de compósitos condutores antes da sua confecção, facilitando o seu desenvolvimento, o que não ocorre na equação 1. Existem alguns modelos *ab initio* para a definição de limiar de percolação para geometrias de aditivos muito específicas, como por exemplo para discos com alta razão de aspecto [13].

Na literatura são apresentados alguns modelos matemáticos para a previsão do limiar de percolação levando em consideração a geometria das partículas condutoras incorporadas na matriz polimérica. Esses modelos resultam em variados graus de sucesso. Como um exemplo, a equação 2, proposta por Berhan, L. *et al* [9] pode ser utilizada para compósitos com partículas condutoras de geometria cilíndrica.

$$\Phi_p = \frac{V}{V_e} \quad (2)$$

Sendo:

Φ_p – a fração de aditivo condutor no limiar de percolação

V – O volume de uma partícula de dimensão média

V_e – O volume excluído de uma partícula de dimensão média

O volume excluído é definido como a região ao redor de uma partícula na qual, se outra partícula for colocada com o seu centro de massa dentro dessa região, ambas partículas estarão em contato ou sobrepostas. A equação 2, considera que os cilindros são completamente retos e possuem “núcleo macio”. O núcleo macio é um modelo de representação das partículas que permite que duas partículas ocupem o mesmo espaço físico, e será discutido em maiores detalhes no item 3.5. Utilizando a equação 2 e a função para volume excluído de cilindros fornecida pela literatura [10], é possível obter a relação de limiar de percolação em função da razão de aspecto das fibras mostrada na Figura 7.

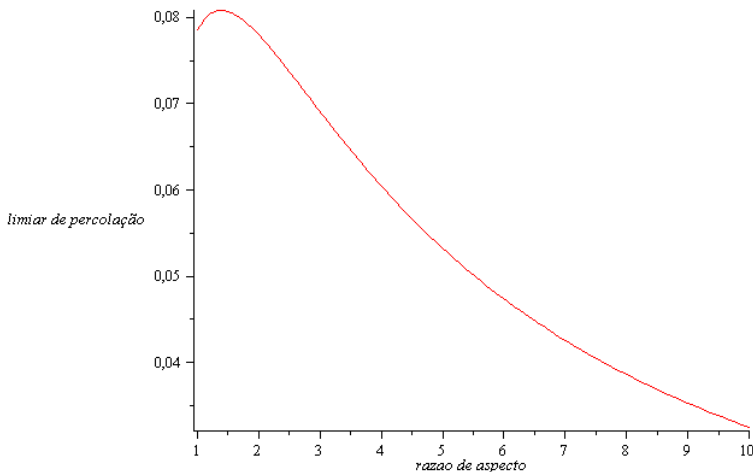


Figura 7 – Limiar de percolação em função da razão de aspecto de fibras com volume constante, segundo a equação 2

Na Figura 7 é apresentado o comportamento geral da redução

do limiar de percolação em função do aumento da razão de aspecto, porém os valores não coincidem de forma satisfatória com valores experimentais. Existem outras fórmulas para calcular o limiar de percolação, tanto para a mesma geometria [10] quanto para outras, por exemplo discos [13]. De forma geral, os modelos existentes não são amplamente empregados para prever o limiar de percolação.

Outro efeito considerado na literatura como relevante para a previsão do limiar de percolação é a polidispersão da geometria das cargas [10,14].

2.4 - MÉTODO DE MONTE CARLO

Em 1946 o termo método de Monte Carlo foi cunhado por John von Neumann, em homenagem à um cassino em Mônaco. O motivo da escolha do nome é devido à natureza do método que utiliza, em detrimento da abordagem analítica, uma amostragem de dados gerados aleatoriamente para obter resultados numéricos que seriam difíceis de definir deterministicamente[15].

Os físicos do laboratório de Los Alamos utilizaram o método pioneiramente para calcular qual distância média que um nêutron pode transitar dentro de um material, conseguindo assim valores calculados por computador ao invés da dedução matemática. O método de Monte Carlo é, desde então, utilizado para resolver uma ampla gama de modelos nos quais uma resolução analítica não foi encontrada.

Com relação à percolação, o método de Monte Carlo é utilizado principalmente para simular a dispersão de cargas condutoras na matriz polimérica, sendo então utilizado um algoritmo para verificar se existe percolação no sistema simulado. Esse procedimento leva a um valor teórico para o limiar de percolação que está definido normalmente por látices quadrados (sistemas bidimensionais) ou cúbicos (sistemas tridimensionais) com percolação por fronteira. Essa solução parece ser adotada por praticidade, não sendo comuns análises de quão bem esses sistemas representam a situação real.

Neste trabalho, a simulação de Monte Carlo foi utilizada para avaliar o limiar de percolação para compósitos com aditivos particulados e fibrosos. O desenvolvimento do simulador é descrito no item 4, e envolve a criação de um espaço matricial onde partículas de geometria equivalente à geometria das partículas de aditivo condutor são adicionadas até atingir uma determinada concentração.

Dois aspectos da simulação devem ser discutidos antes da

programação ser iniciada, que são a questão da característica de núcleo, e a influência da discretização do espaço na geometria das fibras.

A característica de núcleo determina como o simulador irá lidar com a sobreposição de partículas. A sobreposição de partículas está exemplificada na Figura 8,

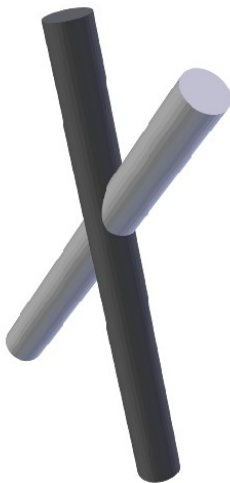


Figura 8 – Sobreposição de partículas

Existem dois modelos para lidar com a definição do núcleo: i) o modelo de núcleo macio (*soft-core*) e ii) núcleo rígido (*hard-core*). O modelo de núcleo macio permite a sobreposição de partículas, então quando ocorre de duas partículas se sobrepossem durante a criação da matriz, elas são deixadas sobrepostas. Por outro lado, no modelo de núcleo rígido não é permitido que duas partículas se sobreponham. Para acomodar a condição de núcleo rígido, quando uma partícula é gerada em um espaço já ocupado, ela deve ser deslocada até ocupar apenas espaços desocupados, ou ser descartada e uma nova partícula gerada.

É possível encontrar exemplos de utilização de ambos os modelos nas simulações de Monte Carlo aplicada a percolação de compósitos condutores na literatura. De forma geral, o modelo de núcleo rígido é defendido por ser mais fiel às leis da física[9], enquanto a utilização do modelo de núcleo macio é muito frequente na literatura principalmente por ser de implementação mais simples e exigir menos recursos computacionais, mas nem sempre os resultados obtidos por esse modelo são próximos aos resultados experimentais [9;16], e

portanto a sua utilização deve ser avaliada em cada caso.

A segunda discussão necessária na determinação dos parâmetros da simulação de Monte Carlo envolve as consequências da discretização do espaço resultante da utilização de uma matriz discreta para representar os sítios abertos e fechados. Devido à essa discretização, as fibras podem ser representadas como um ziguezague de segmentos paralelos ou ortogonais aos eixos da matriz. Esse efeito está representado na Figura 8.

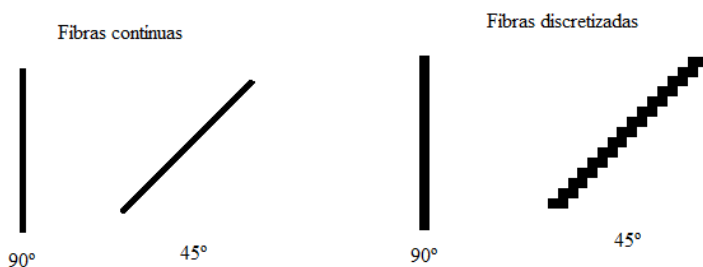


Figura 8 – efeito da discretização do espaço no formato das fibras

O zigue-zague que ocorre na fibra representada no espaço discretizado é semelhante ao comportamento ondular das fibras estudados nas referências [9] e [16]. Ambos artigos afirmam que o ondulamento das fibras pode afetar o limiar de percolação e tentam quantificar esse efeito.

Nos artigos são apresentadas análises teóricas da influência da ondulação das fibras no limiar de percolação. As Figuras 9 e 10 representam, respectivamente, o volume excluído e o limiar de percolação para fibras com diferentes ondulações.

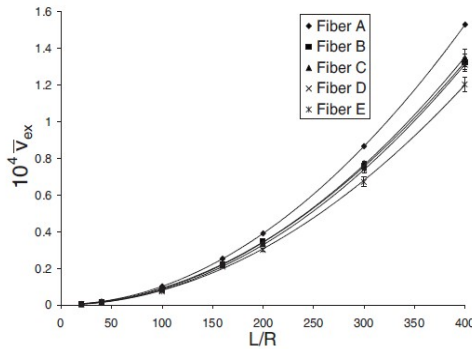


Figura 9 – Volume excluído em função da razão de aspecto para fibras com ondulação (a fibra A representa uma fibra reta, enquanto a fibra D representa uma fibra com ondulação de 45°) [9]

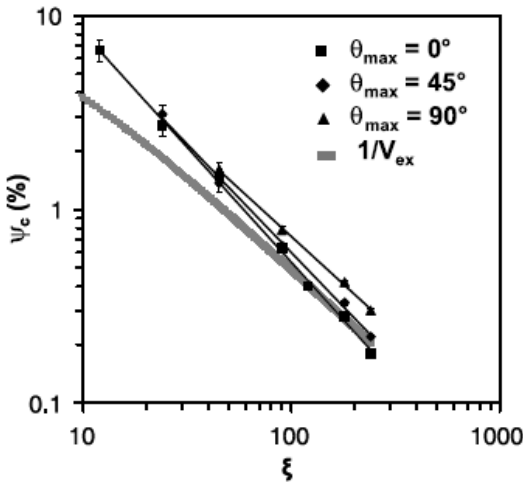


Figura 10 – limiar de percolação em função da razão de aspecto para fibras com diferentes ondulações [16]

Considerando que foi proposto anteriormente que o limiar de percolação é proporcional ao volume excluído (equação 2), pode-se avaliar a influência de uma ondulação de 45° no limiar de percolação, em relação a uma fibra sem ondulação. Pode-se notar que tanto nas Figuras 9 e 10, que o efeito da ondulação no limiar de percolação para razões de aspecto menores do que 100 é desprezível, e mesmo para razões de aspecto maiores, o efeito é pequeno. Caso uma fibra

discretizada seja similar a uma fibra com 45° de ondulação, deve-se esperar que o efeito dessa seja pequeno ou desprezível no limiar de percolação.

2.5 – PERCOLAÇÃO-TUNELAMENTO

Uma abordagem alternativa da teoria da percolação, desenvolvida para incluir princípios quânticos para explicar fenômenos relativos à condutividade de materiais sujeitos à percolação é a teoria de percolação-tunelamento [17,18]. O tunelamento é um efeito pelo qual elétrons podem atravessar uma barreira energética na qual eles não podem existir. As matrizes poliméricas de um compósito condutor, por serem isolantes, atuam como tal barreira entre as partículas condutoras, de forma que, de acordo com o efeito de tunelamento, elétrons podem transitar entre partículas condutoras mesmo que elas não estejam em contato geométrico umas com as outras.

Aplicado ao limiar de percolação, o efeito de tunelamento pode ser considerado assumindo que a geometria de uma partícula é limitada pela distância em que os elétrons podem tunelar, além das superfícies da partícula. Como efeito, a geometria real das partículas para efeito de limiar de percolação é igual à geometria da partícula somada a uma camada igual a metade da distância de tunelamento que a cerca.

A distância de tunelamento varia em função da matriz, mas um valor que pode ser aplicado como uma aproximação de uma ampla gama de matrizes poliméricas é de 10 nm [13]. Por esse motivo, a influência do tunelamento no limiar de percolação é considerável apenas quando o tamanho da partícula estiver na ordem de grandeza de nanômetros (o tunelamento continua afetando a condutividade do compósito devida à resistência de tunelamento, apenas o limiar de percolação não é afetado pela distância de tunelamento para aditivos dessa escala de tamanho).

Além dessa influência na concentração de carga no limiar de percolação, o tunelamento possui outra implicação que deve ser considerada. Apesar de permitir o transporte de elétrons através de uma barreira isolante, tal processo implica em uma resistência de tunelamento referente à passagem de corrente por essa barreira. Na Figura 11 é demonstrada essa resistência como uma função da distância entre as partículas condutoras [19], levando em consideração a geometria das partículas.

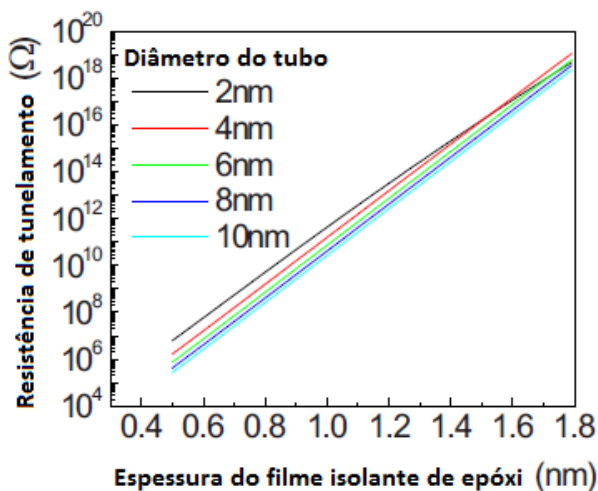


Figura 11 – Resistência de contato em função da distância de tunelamento de nanotubos de carbono em uma matriz de epóxi[19]. Destaca-se que o logaritmo de base 10 da resistência é linearmente proporcional à distância de tunelamento.

A resistência de tunelamento, quando aplicada ao comportamento de percolação, é uma forma de explicar e quantificar a resistência de contato entre partículas condutoras, cuja existência é uma das hipóteses levantadas para justificar a condutividade elétrica muito menor medida nos compósitos condutores do que a prevista assumindo contato perfeito entre as partículas condutoras[20,21].

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS

O Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) utilizado foi Solef 1010, lote 10TX 5159. As fibras de sílica amorfa utilizadas foram da Cerâmica São Caetano LTDA. O monômero de pirrol (fornecido pela Aldrich) foi destilado no laboratório antes da polimerização e o cloreto férrico hexaidratado (fornecido pela Vetec) foi utilizado como recebido.

3.2 – MÉTODOS

3.2.1 – Destilação do pirrol

Antes de realizar a polimerização do pirrol, o monômero foi destilado para realizar a remoção dos monômeros oxidados. A destilação foi realizada através do aquecimento do pirrol sob vácuo seguido da condensação e gotejamento do pirrol destilado. O sistema de destilação está mostrado na Figura 12.



Figura 12 – Montagem experimental do sistema de destilação

3.2.2 - Polimerização do polipirrol

O polipirrol foi obtido através da síntese química do pirrol utilizando-se o cloreto férrico como agente oxidante. Primeiramente, 20 g (0,3 mol) de pirrol foram adicionado à um reator contendo 200 mL de água destilada. Mantendo a solução de pirrol sob agitação mecânica e

temperatura de 10°C, foi gotejada uma quantidade de cloreto férrico hexaidratado de 160g (3 mol), previamente dissolvida em 100 mL de água. A reação foi mantida a uma temperatura de 10°C por 6 horas sob agitação mecânica. Ao final da reação, a solução foi filtrada com água e mantida em um dessecador. Antes da utilização, o polipirrol foi secado em uma estufa à vácuo à 40° C por 1 hora, e então macerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh (abertura de 150 µm). A montagem experimental da polimerização está demonstrada na Figura 13.



Figura 13 – Montagem experimental do sistema de polimerização.

3.2.3 – Revestimento das fibras de sílica amorfa

As fibras de sílica amorfa foram revestidas com polipirrol para serem utilizadas como aditivos condutores com razão de aspecto superior ao polipirrol obtido pelo procedimento experimental descrito anteriormente. A metodologia adotada para revestir as fibras de sílica amorfa com polipirrol consistiu em dispersar 5 g de fibras em um reator contendo 225 mL de água destilada e posteriormente adicionar 1,68 g de pirrol [22]. Uma solução aquosa de cloreto férrico hexaidratado foi então adicionada lentamente à reação, que permaneceu no reator sob agitação mecânica e resfriamento, da mesma forma que na polimerização do PPy particulado.

Após o término da reação, a solução foi filtrada em papel filtro sob utilizando álcool metílico para arraste e o produto resultante armazenado em um dessecador. Antes da utilização, as fibras revestidas de PPy foram secadas em uma estufa à vácuo à 40° C por 1 hora.

3.2.4 - Confeção dos filmes condutores

Os filmes de compósito condutor foram obtidos por mistura em solução seguida de evaporação do solvente. Foram confeccionados filmes de PVDF puro, de PVDF com PPy particulado (PVDF/PPy) e de PVDF com fibras de sílica amorfa revestidas de PPy (PVDF/FSA.PPy). O procedimento experimental para a confecção dos filmes está exposto na Figura 14.

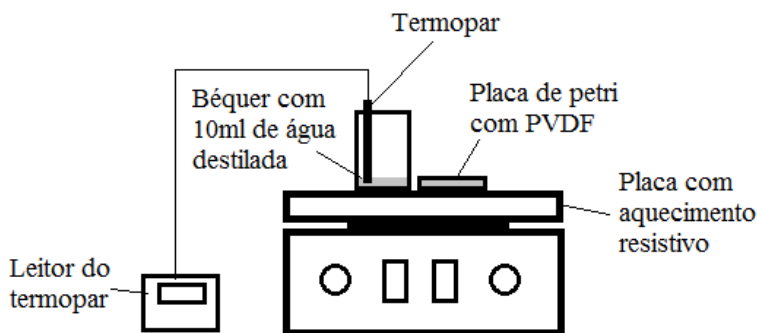


Figura 14 – Procedimento experimental para a confecção dos filmes

Inicialmente, 0,1g de PVDF e uma quantidade predeterminada de aditivo condutor foram adicionados à uma placa de petri contendo 3mL de DMF. A mistura é então aquecida até 40° C sob agitação mecânica para ocorrer a solubilização do PVDF. Após terminar a homogenização, a mistura foi aquecida até aproximadamente 50° C, e deixada por alguns minutos para que ocorra a completa evaporação do solvente, sem agitação mecânica. Após a evaporação total do solvente, o filme polimérico foi obtido. Filmes de PVDF, PVDF/PPy e PVDF/FSA.PPy foram obtidos dessa forma.

3.3 – CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 – Condutividade elétrica

A condutividade elétrica dos filmes foi medida por uma sonda

de quatro pontas, operando segundo o esquema da Figura 15.

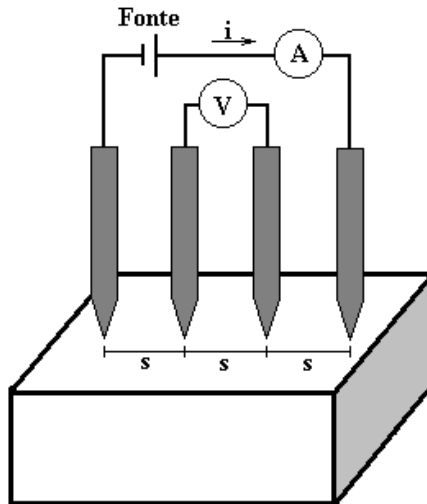


Figura 15 – Esquema de medida de condutividade elétrica por ensaio de quatro pontas [23]

Os eletrodos externos são conectados a uma fonte de tensão de corrente direta Keithley modelo 6220, enquanto os eletrodos internos foram ligados a um eletrômetro da Keithley Instruments modelo 6517. A fonte foi utilizada para impor uma corrente conhecida entre os eletrodos externos, enquanto o eletrômetro avaliou a tensão entre os terminais internos. Esse procedimento permitiu calcular a condutividade da amostra sem a interferência da resistência de contato entre os eletrodos e a amostra utilizando a Equação 3.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{h} \times \frac{\ln(2)}{\pi} \quad (3)$$

Sendo:

σ – a condutividade do material, em Siemens-metro

I – a corrente aplicada pela fonte de tensão, em amperes

V – a tensão medida pelo eletrômetro, em Volts

h – a espessura do filme, em metros

3.3.2 – Microscopia ótica

A morfologia das misturas foi observada em um microscópio óptico de luz transmitida Bioval L2000C com ampliação de até 1000x, acoplado a uma câmera digital, do POLICOM – Laboratório de Polímeros e Compósitos.

3.3.3 – Análise de imagens de microscopia ótica

A análise de imagens foi usada para determinar a concentração volumétrica de aditivo condutor nos compósitos. Para realizar essa análise, foram registradas fotos com ampliação de 100x no microscópio ótico. Cada imagem foi tratada no *software* aberto e de distribuição gratuita *Gimp 2.0*, criado pelo Gimp Team. O tratamento recebido pela imagem foi realizado da seguinte maneira: Inicialmente a maior seção quadrada da foto foi extraída. Essa seção de imagem foi então convertida de colorido para preto-e-branco monocromático, tomando cuidado para que na imagem monocromática as fronteiras das partículas sejam as mesmas da imagem colorida.

Após a conversão, o *software* foi utilizado para determinar o percentual de pixels pretos em relação ao total de pixels. Devido à transparência da matriz e opacidade do PPy, as cargas foram representadas por pixels pretos, enquanto o polímero isolante foi representado por pixels brancos na imagem monocromática. Dessa forma, a fração de pixels pretos representa a fração de área do compósito ocupado por cargas condutoras. O processo de análise de imagens está demonstrado na Figura 16.

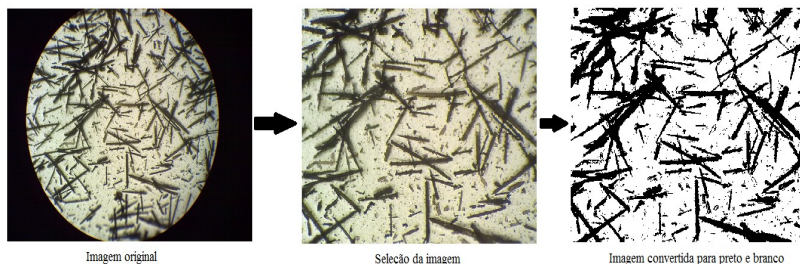


Figura 16 – Processo de tratamento de imagens. A relação entre pixels pretos e total de pixels da imagem é avaliada na terceira imagem da esquerda para a direita

3.4 – SIMULAÇÃO POR MÉTODO DE MONTE CARLO

O algoritmo de simulação por método de Monte Carlo foi programado em linguagem de código aberto e gratuita Python, distribuída pela *Python Foundation*, Implementação CPython, versão 2.6, com os suplementos *numpy*, *scipy* e *pytables*, utilizando o SDK (*software development kit*) Eclipse, *software* lançado sob licença de distribuição gratuita e código aberto pela *Eclipse Foundation*.

O programa simulador desenvolvido neste trabalho utiliza uma matriz bidimensional ou tridimensional quadrada ou cúbica com arestas variando de comprimento 10 até 600 elementos para o cubo, e de 100 até 1000 elementos para o quadrado. Tais valores estão na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados em artigos[14].

Essas matrizes são utilizadas para representar o volume do compósito condutor, onde cada elemento representa uma subdivisão do espaço que pode estar ocupado por aditivo condutor ou polímero isolante. Inicialmente, o programa simulador considera que todos os elementos da matriz representam polímero isolante. Após gerar a matriz totalmente isolante de tamanho apropriado, o algoritmo converte uma fração predefinida de elementos escolhidos aleatoriamente em elementos de aditivo condutor. A fração de elementos ocupados deve ser fornecida ao programa, e representa a fração em volume do aditivo condutor no compósito.

Com o objetivo de utilizar uma quantidade menor de memória RAM para armazenar as matrizes, os elementos isolantes são representados pelo valor “0” e os elementos condutores pelo valor “1”.

A distribuição dos elementos condutores na matriz deve ser

realizada aleatoriamente a partir de números obtidos através de um gerador de números aleatórios, porém o simulador foi programado de forma a ser capaz de distribuir os elementos condutores de três formas distintas: i) pontos individualmente dispersos, ii) fibras ou iii) partículas circulares/esféricas, conforme ilustrado na Figura 17.

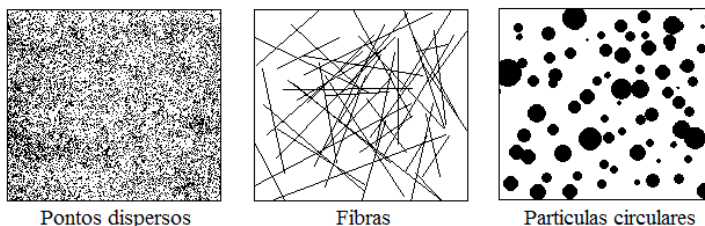


Figura 17 – Modos de distribuição dos elementos condutores na matriz. Pixels pretos representam elementos condutores, enquanto pixels brancos representam elementos isolantes

3.4.1 – Métodos de distribuição dos elementos condutores na matriz

3.4.1.1 – Distribuição de pontos dispersos

Os elementos condutores são distribuídos a partir da geração aleatória de um par ou trio de números (dependendo da dimensionalidade da matriz), que é interpretado como sendo as coordenadas cartesianas (x,z) ou (x,y,z) da partícula. O programa então verifica se a posição já está ocupada ou não por um elemento condutor, analisando a matriz no elemento (x,y) ou (x,y,z) . Caso o sítio não estiver ocupado por um elemento condutor, o algoritmo altera o valor da matriz no elemento (x,y) ou (x,y,z) de “0” para “1”, isto é, mudando a representação de um elemento isolante para a de um elemento condutor. Se o sítio já estiver ocupado por um elemento condutor, o programa não realiza nenhuma alteração.

O simulador mantém uma contagem de elementos condutores adicionados à matriz. Se a adição do último elemento não for o suficiente para atingir o número de elementos condutores programados, o programa gera um novo par ou trio de números, e reinicia o processo de verificação e alteração de elementos. Se o número de elementos condutores atingir o desejado, o processo de distribuição de partículas encerra.

A distribuição de pontos dispersos não representa uma situação

real de compósitos eletricamente condutores, mas esse método de distribuição de partículas é muito abordado na literatura e os valores de limiar de percolação são conhecidos[25-29]. Esse método é utilizado no contexto da dissertação como uma forma de validação do simulador, no qual os valores obtidos serão comparados com os presentes na literatura.

3.4.1.2 – Distribuição de fibras

Esse método permite a simulação de compósitos com aditivos condutores em forma de fibras. Para realizar essa simulação, o programa exige um segundo parâmetro para a determinação do compósito. Além da concentração de aditivos condutores, é necessário fornecer ao simulador a razão de aspecto dos aditivos, determinada como a divisão do comprimento das fibras pelo seu diâmetro. A razão de aspecto pode ser definida como um valor constante (monodispersa) ou pode ser uma distribuição normal ou logarítmica normal. Sob esse modo de distribuição, todas as fibras são consideradas como tendo o diâmetro constante, variando apenas o seu comprimento.

Na distribuição dos elementos condutores, em uma matriz bidimensional o programa gera para cada fibra um par de coordenadas cartesianas e um ângulo. Enquanto que, para uma matriz tridimensional o programa gera para cada fibra um trio de coordenadas e dois ângulos. Se a razão de aspecto for fornecida como uma distribuição estatística, uma razão de aspecto será gerada para cada fibra a partir dos parâmetros da distribuição, de outra forma a mesma razão de aspecto média será utilizada para toda as fibras.

Em seguida, um elemento condutor inicial é colocado nas coordenadas cartesianas e então outros pontos, sempre adjacentes ao ponto colocado anteriormente, são posicionados na direção determinado pelos ângulos atribuídos à fibra, até a distância entre o primeiro e último elemento atingir o mesmo valor da razão de aspecto definida para a fibra. Quando essa condição é atendida, o simulador reinicia o processo, adicionando uma nova fibra.

O processo de adição de fibras é continuado até o número total de elementos condutores atingir o programado para o compósito. Se o número de elementos atingir o valor determinado durante o crescimento de uma fibra, o processo de crescimento é interrompido, deixando uma fibra incompleta.

Conforme discutido no item 3, é necessário determinar qual modelo de núcleo será utilizado na simulação, entre o modelo de núcleo

rígido, que impede que duas partículas ocupem o mesmo espaço, e o modelo de núcleo macio, que permite que isso ocorra. Uma análise superficial das imagens de microscopia das amostras revela que duas partículas podem se sobrepor, o que é representado no espaço bidimensional como duas partículas que se atravessam, efetivamente ocupando o mesmo espaço físico. Por esse motivo, o modelo de núcleo macio foi utilizado na simulação.

3.4.1.3 – Distribuição de partículas esférica/circulares

A terceira e última alternativa para a distribuição de partículas é a de partículas esféricas ou circulares. O processo é semelhante ao de fibras, e o diâmetro das partículas deve ser fornecido ao programa, novamente na forma de uma média constante, ou de uma distribuição estatística normal ou logarítmica normal, de forma que para cada partícula, é gerada uma série de coordenadas e um valor de raio, sendo que o valor de raio pode ser constante ou gerado aleatoriamente a partir de uma distribuição predefinida.

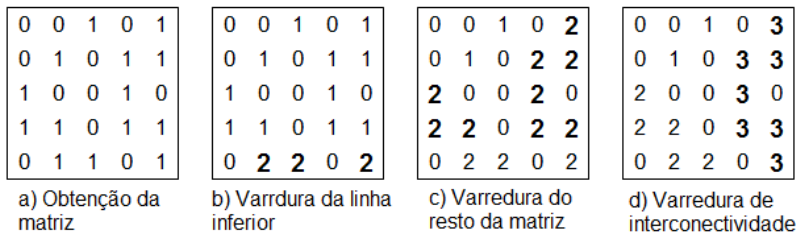
As coordenadas cartesianas geradas pelo simulador definem o centro da partícula, e então um cubo ou quadrado de aresta igual ao diâmetro da esfera, centrado nas coordenadas da partícula, é varrido. Para cada elemento é verificado se a distância até o elemento central é igual ou menor ao raio determinado. Caso a condição da distância seja menor ou igual ao raio, o programa altera o valor do elemento da matriz para 1 e soma um à contagem de elementos condutores colocados. O programa encerra imediatamente a colocação de pontos depois que a contagem dos elementos condutores atinge o valor de concentração programado. Se isso ocorrer durante a criação de uma partícula, a criação é encerrada, deixando uma partícula incompleta.

3.4.2 – Verificação de percolação e interconectividade

Após a distribuição dos elementos condutores, o programa salva a matriz em arquivos separados. A separação em arquivos menores é feita porque o tamanho de uma matriz tridimensional pode superar 8 gigabytes de dados, mais do que a linguagem *Python* suporta para matrizes individuais. A função da extensão *pytables* é utilizada para realizar a separação da matriz em arquivos menores, gravados diretamente no disco rígido, o que também permite trabalhar com

arquivos maiores do que a memória RAM disponível na máquina utilizada para realizar as simulações.

Com as matrizes salvas, o processo de varredura da matriz pode ser dividido em quatro etapas, representadas na Figura 18.



- 0 - Elemento isolante
 1 - Elemento condutor
 2 - Elemento condutor ligado à linha inferior
 3 - Elemento condutor ligado às linha inferior e superior

Figura 18 – Etapas de varredura da matriz

A obtenção da matriz foi feita imediatamente após o término da etapa anterior de distribuição dos elementos condutores. A matriz representa elementos isolantes com o valor “0” e elementos condutores com o valor “1”.

Com a matriz completa carregada, foi realizada a primeira varredura, que avaliou a linha inferior (0,y) (para matrizes bidimensionais) ou o plano inferior (0,y,z) (para matrizes tridimensionais), buscando elementos condutores. Se forem encontrados elementos condutores, cada um desses elementos é mudado para o valor “2”, que representa um elemento condutor ligado à linha ou plano inferior. As coordenadas de cada um desses elementos transformados em “2” são gravadas em uma matriz secundária.

Quando a varredura dos elementos na linha ou plano inferior é concluída, o programa segue para a varredura dos elementos condutores ligados à linha ou plano inferior no resto da matriz. Esse procedimento é feito avaliando os elementos condutores adjacentes a cada elemento transformado para o valor “2”. Os elementos “2” são avaliados na sequência em que eles foram adicionados à matriz secundária. Na avaliação, os elementos adjacentes ou elemento avaliado são analisados, se eles tiverem um valor igual a “1”, então eles são transformados em “2” e suas coordenadas são adicionadas à matriz secundária para que eles sejam avaliados posteriormente. Se o elemento adjacente tiver valor “0” ou “2”, nada é feito. As relações de adjacência são demonstradas na

Figura 18.

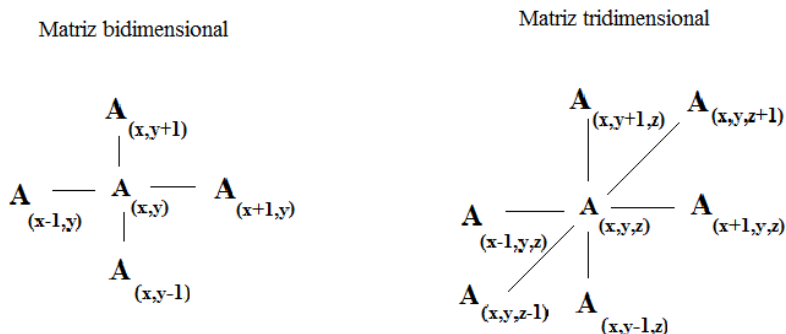


Figura 18 – Relações de adjacência

O procedimento de verificação de adjacência dos sítios adicionados à matriz secundária continua até que ocorra a verificação do último elemento da matriz secundária e não exista nenhum elemento adjacente a ele com valor igual a 1. Quando isso ocorre, todos os elementos condutores ligados à linha ou plano inferior forma identificados com o valor “2” e a varredura é então encerrada.

A terceira etapa da verificação é feita varrendo a linha superior (L,x) ou plano superior (L,x,y), onde L representa o número de elementos na aresta da matriz. Se algum elemento desta linha ou plano for igual a “2”, o algoritmo indica que houve percolação na matriz.

A última etapa da varredura é feita para quantificar a interconectividade da matriz, e é realizada apenas se ocorrer percolação (caso contrário a interconectividade é necessariamente zero). A interconectividade, segundo a teoria da percolação, é definida como a chance de um sítio aberto arbitrário pertencer a um agregado infinito. No presente modelo, a interconectividade é reinterpretada como a fração de elementos condutores que pertencem a um aglomerado que ligue os dois planos ou linhas opostos.

Para calcular esse valor de interconectividade, o programa inicia uma varredura nos elementos da linha superior (L,x) ou plano superior (L,x,y), procurando por elementos com valor “2”. O algoritmo transforma elementos iguais a “2” para o valor “3”, que representa um elemento condutor pertencente a um aglomerado que está conectado a duas extremidades opostas da matriz. O algoritmo transfere as coordenadas dos sítios transformados em 3 para uma matriz secundária

da mesma forma que para a varredura de percolação, mantendo também uma contagem desses elementos. Quando a varredura termina, o número total de elementos convertidos de “2” para “3”, divididos pelo total de elementos na matriz, representa a interconectividade do material simulado.

3.5 – PREVISÃO DE CONDUTIVIDADE

A simulação descrita anteriormente tem como objetivo encontrar o limiar de percolação dos compósitos eletricamente condutores. A determinação do limiar de percolação, porém, não fornece informações sobre a condutividade elétrica dos compósitos condutores.

Para prever a condutividade dos compósitos em função da concentração de aditivos condutores acima do limiar de percolação, foi feita uma segunda simulação, também pelo método de Monte Carlo, mas com objetivos e procedimentos distintos. A fundamentação básica do simulador é a aplicação dos conceitos de efeitos de tunelamento em percolação [17,18], resistência de tunelamento[19], resistência de contato em redes percolantes[21] e a possibilidade de se estabelecer uma analogia entre um compósito condutor e uma rede de resistências elétricas[16,30] para determinar a condutividade da fase condutora dos compósitos.

3.5.1 – Montagem da rede de resistências

A montagem e solução do sistema de resistores foi realizada utilizando o *software* proprietário de distribuição gratuita *LTspice IV*, da *Linear Technology*. O princípio básico da simulação é a criação de uma rede de resistências, cada uma representando uma partícula de aditivo condutor, e associar a cada uma dessas resistências um valor que considera a resistência de tunelamento entre partículas. Quando a rede é terminada (um valor é associado a cada uma das resistências), o *software LTspice IV* foi empregado para resolver o sistema de resistências e fornece uma única resistência equivalente referente à fase condutora do compósito, que por sua vez foi utilizada para calcular a resistividade do compósito no lugar da resistência do aditivo condutor sem resistências de contato.

Duas redes de resistências são utilizadas na simulação, uma para espaços bidimensionais e outra para espaços tridimensionais. A

matriz plana possui resistores posicionados de forma a montar uma rede quadrada ligada por fronteira, com dimensões 11x11. Na matriz espacial os resistores estão posicionados em uma rede cúbica ligada por fronteira, com dimensão 5x5x6. Os sistemas de resistores são mostrados nas Figuras 19 e 20.

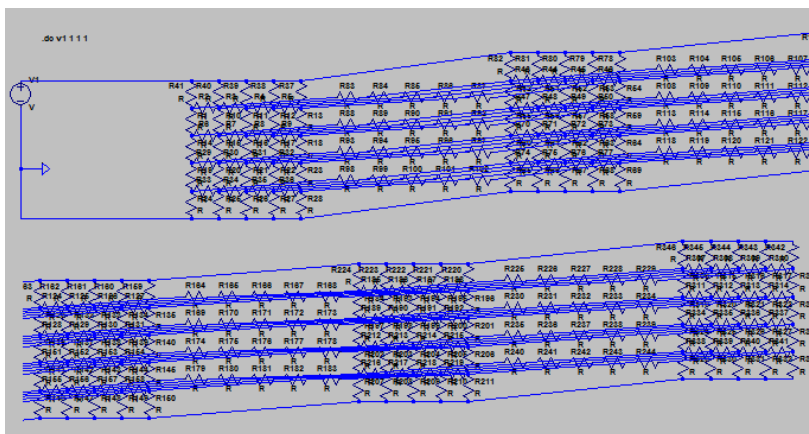


Figura 19 – Sistema de resistores para espaço tridimensional

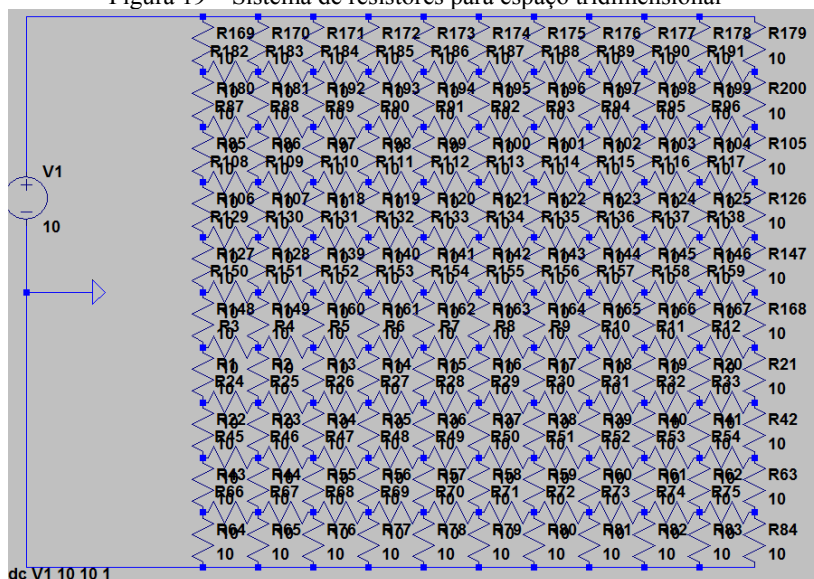


Figura 20 – Sistema de resistores em espaço bidimensional

3.5.2 – Cálculo do número de contatos

O número de contatos por partícula pode ser calculado. A literatura [10] apresenta a equação 6 para calcular o número de contatos para fibras com dimensões variáveis.

$$n_c(R_1, L_1, \phi) = \left(\frac{\rho}{2}\right) \int_0^\infty dR_2 \int_0^\infty dL_2 f(R_2, L_2) V_{12}^e(R_1, R_2, L_1, L_2) \quad (6)$$

Sendo:

n_c – o número de contatos por partículas

R_1 – o raio da partícula 1

L_1 – o comprimento da partícula 1

ϕ – a concentração de aditivos condutores

ρ – o número de partículas por unidade de volume

R_2 – o raio da partícula 2

L_2 – o comprimento da partícula 2

f – a função de probabilidade de existência de uma partícula de raio R_2 e comprimento L_2

V_{12}^e – O volume excluído da partícula 1 em relação à uma partícula 2

A constante ρ é definida pela equação 7.

$$\rho = \frac{\phi}{V} \quad (7)$$

Sendo:

V – o volume da partícula

Assumindo que as partículas são monodispersas, a equação 8 pode ser reescrita na forma da equação 6.

$$n_c(\phi) = \left(\frac{\rho}{2}\right) V^e \quad (8)$$

Sendo:

V^e – o volume excluído entre duas partículas iguais

O volume excluído entre duas partículas cilíndricas de comprimento e raios variáveis é dado pela equação 9 [10].

$$V_{12}^e = \pi (R_1^2 L_1 + R_2^2 L_2) + \left(\frac{\pi}{2}\right) \times \\ \times [(\pi R_1 R_2 + L_1 L_2) \times (R_1 + R_2) + \pi R_1 R_2 (L_1 + L_2) + R_1^2 L_2 + R_2^2 L_1] \quad (9)$$

A equação 9 pode ser reduzida para a equação 10 assumindo que $R_1 = R_2 = R$ e $L_1 = L_2 = L$.

$$V_{cil}^e = \pi [3 R^2 L + \pi R^3 + R L^2 + \pi R^2 L] \quad (10)$$

Sendo:

V_{cil}^e – o volume excluído de um cilindro

Para calcular o volume excluído de partículas esféricas, foi utilizada a definição do volume excluído. Sob essa definição, o volume excluído de uma esfera de raio r é uma esfera de raio $2r$, como pode ser definido na Equação 11.

$$V_{esf}^e = \left(\frac{4}{3}\right) \pi (2r)^3 \quad (11)$$

Sendo:

V_{esf}^e – o volume excluído de uma esfera

r – o raio do cilindro

Para estruturas bidimensionais, volume e volume excluído foram substituídos por área e área excluída, respectivamente, e a densidade de cargas condutoras é uma função da área total do compósito. A área excluída de um círculo é definida conforme a equação 12

$$A_{cir}^e = \pi \times (2r)^2 \quad (12)$$

Sendo:

A_{cir}^e – a área excluída de um círculo de raio r

r – o raio do círculo

Uma fibra pode ser transcrita em um espaço bidimensional como retângulo. A representação da área excluída, para um ângulo

arbitrário entre as duas fibras, está exposta na figura 21.

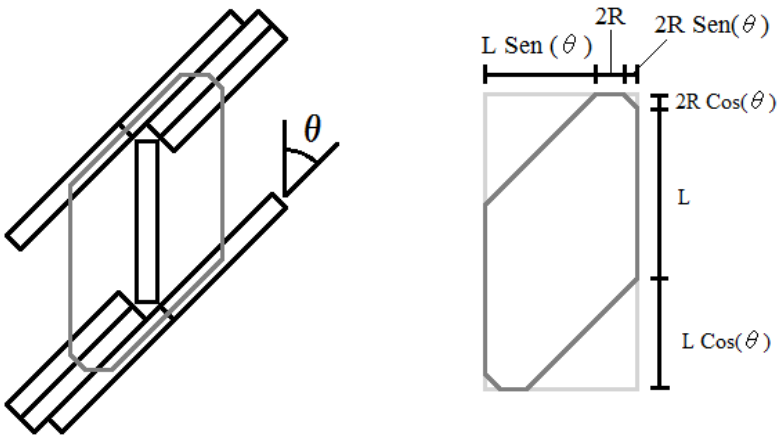


Figura 21 – Representação da área excluída entre dois retângulos idênticos com um ângulo θ entre eles

A área excluída entre dois retângulos idênticos em função do ângulo de inclinação entre eles pode ser definida pela equação 13.

$$A_{ret}^e(l, r, \theta) = [(2r \cos(\theta)) + l(1 + \cos(\theta))] \times [l \text{Sen}(\theta) + 2r(1 + \text{Sen}(\theta))] - 4r^2 \text{Sen}(\theta) \cos(\theta) - l^2 \cos(\theta) \text{Sen} \theta \quad (13)$$

Sendo:

A_{ret}^e – a área excluída entre dois retângulos em função do ângulo

l – o comprimento do retângulo (comprimento da fibra)

r – a metade da largura do retângulo (raio da fibra)

θ – o ângulo de inclinação entre os dois retângulos

A equação 13 é utilizada para calcular a área excluída entre dois retângulos em função do ângulo de inclinação. O compósito condutor possui partículas com várias inclinações, sendo necessário obter um valor médio para a área excluída de todos os ângulos possíveis, o que pode ser feito através da equação 14.

$$A_{ret}^e = \frac{\int_0^{\pi/2} A_{ret}'^e P(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi/2} P(\theta) d\theta} \quad \text{Eq. 14}$$

Sendo:

A_{ret}^e – a área excluída média entre dois retângulos para vários ângulos

$A_{ret}'^e$ – a área excluída entre dois retângulos em função do ângulo

θ – o ângulo de inclinação entre os dois retângulos

P – a função de probabilidade

Considerando uma distribuição totalmente homogênea da orientação das partículas, $P(\theta)$ se torna uma constante, então a equação 14 pode ser reescrita como a equação 15.

$$A_{ret}^e = \frac{k \int_0^{\pi/2} A_{ret}'^e d\theta}{k \int_0^{\pi/2} 1 d\theta} \quad \text{Eq. 15}$$

Sendo:

k – uma constante

Substituindo $A_{ret}'^e$ pelo termo definido na equação 13, a área excluída pode ser resolvida conforme a equação 16.

$$A_{ret}^e = 2\pi r^2 l + \pi (\pi r^3 + r l^2 + \pi r^2 l + r^2 l) \quad \text{Eq. 16}$$

As equações 10, 11, 12 e 16 fornecem meios de calcular o número de contatos para todos os tipos de partícula que podem ser simuladas pelo programa criado neste trabalho.

Para um compósito condutor, porém, deve ser levado em consideração que a chance de uma partícula fazer parte da rede condutora não é necessariamente igual à 1. O valor de interconectividade, que, segundo a teoria da percolação, determina a possibilidade de uma partícula arbitrária fazer parte da rede condutora, quantifica essa chance. Dessa forma, o número de contatos por partícula obtidos pelas equações 10, 11, 12 e 16 é multiplicado pela interconectividade obtida a partir do simulador, e é esse valor de contatos por partícula efetivo utilizado no processo de associar um valor

às resistências da rede do item seguinte.

3.5.3 – Associação das resistências de contato

A associação de resistências de contato é realizada com o objetivo de definir para cada uma das resistências da rede construída no Item 3.5.1 segundo as características do compósito condutor que se deseja simular, seguida da resolução da rede para uma resistência equivalente. A definição dos valores de resistência de contato é realizada a partir da teoria de resistência de tunelamento.

Conforme explicado no Item 2.5, a relação entre o logaritmo de base 10 da condutividade e a distância de tunelamento são relacionados de forma aproximadamente linear, o que pode ser representado na forma da Equação 17.

$$\log_{10} \sigma \propto h_t \quad (17)$$

Sendo:

σ – a condutividade elétrica em Siemens metro

h_t – a distância de tunelamento

Assumindo uma distribuição de partículas totalmente aleatória, a probabilidade associada a qualquer distância entre 0 e a distância máxima de tunelamento é constante, obtém-se a conclusão de que a função de probabilidade associada aos valores de $\log_{10} \sigma$ é constante. Determinando ainda a que resistência mínima de tunelamento é igual à resistência de aditivo condutor e a resistência máxima é igual à resistência do polímero isolante, obtemos a distribuição da probabilidade para o valor de resistência associado ao tunelamento entre partículas. A partir dessa distribuição, é associada a cada contato uma resistência de tunelamento aleatória.

A rede de resistências no item 3.5.1 apresenta uma limitação no sentido de associar apenas uma resistência a cada partícula. Para acomodar o número de contatos variável definido no item 3.5.2, quando o número de contatos por partícula for diferente de um, o processo de simulação gera para cada partícula um determinado número de resistências referente ao número de contatos por partícula. Como a condutividade é dominada pelo contato de menor resistência, para cada partícula é associado o menor dos valores de resistência de contato

gerados para a partícula.

Por exemplo, se para uma concentração de um aditivo específico for determinado que cada partícula em média possui 3 contatos, durante a montagem da rede de resistores são gerados três valores de resistência de contato para cada resistor, mas apenas a menor resistência é utilizada, sendo associada ao resistor enquanto as outras duas são descartadas.

Outra questão que deve ser abordada é a limitação de que apenas um número inteiro de resistências por partícula pode ser gerado, pois o número de contatos por partícula é um número real. Para poder representar a média de contatos por partícula, a planilha gera para cada partícula uma quantidade de resistências igual à parte inteira do número de contatos por partícula, e gera um valor adicional com uma probabilidade igual à parte decimal do número de contatos por partículas.

Por exemplo, se o número de contatos por partícula for igual à 5,27, para cada elemento resistivo são gerados cinco valores de resistência, com uma chance de 27% de ser gerado um sexto valor. Dessa forma, a média de resistências por partícula tende ao valor calculado de 5,27, mesmo que para cada partícula individual, existam apenas os valores reais de 5 ou 6 contatos.

Devido ao grande número de resistências de contato na rede, os valores das resistências foram gerados automaticamente através de uma planilha criada no software gratuito de código aberto BrOffice, distribuído pela BrOffice.org Projeto Brasil. A planilha foi programada para gerar um determinado número de valores de resistência de contato. Para cada elemento resistivo da matriz, foram associados um número de resistências de contato dependendo do número de contatos por partícula para a concentração e geometria de partícula que se deseja simular.

Após associar o número apropriado de valores de resistência à cada elemento resistivo, a planilha seleciona o menor valor entre os associados para cada elemento resistivo, e constrói uma tabela com esses elementos utilizando uma construção que pode ser lida pelo programa LTSpice. A tabela é então exportada para o programa, que realiza a simulação de rede elétrica e obtém a resistência equivalente do sistema.

A partir da rede de resistências, o programa LTSpice IV fornece a resistividade do sistema, que por sua vez é convertida em condutividade. Para cada concentração de aditivo condutor, foram realizadas 5 simulações, e a média dos logaritmos foi tomada como a condutividade final, obtendo assim uma curva de condutividade em

função da concentração para cada compósito condutor em função das características geométricas do aditivo condutor e das condutividades da matriz e do aditivo. A realização de cinco medidas foi decidida devido a limitações de tempo, e como todos as simulações resultavam em condutividades na mesma ordem de grandeza, o valor foi considerado satisfatório.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão expostos os resultados obtidos durante a fase experimental do projeto.

4.1 – AVALIAÇÃO DO SIMULADOR

As seguintes etapas foram realizadas para avaliar os resultados do simulador.

4.1.1 – Avaliação do simulador com matrizes bidimensionais

Primeiramente, como forma de avaliar o correto funcionamento do simulador, foram realizadas simulações tanto de matrizes bidimensionais quanto tridimensionais, com pontos dispersos aleatoriamente. Essa configuração espelha as condições tradicionais avaliadas na teoria da percolação e os valores de limiar de percolação são conhecidos e unânimes para os quatro primeiros dígitos decimais no caso do látice quadrado bidimensional [24-29], e para os cinco primeiros dígitos para o látice cúbico tridimensional [24,32-35].

Os valores de densidade de elementos condutores no limiar de percolação (definido como o total de elementos condutores dividido pelo total de elementos) para látices quadrados bidimensionais e cúbicos tridimensionais foram obtidos de acordo com os valores divulgados na literatura, e são expostos na Tabela 2 :

Tabela 2 - Limiares de percolação na literatura

Densidade de sítios abertos no limiar de percolação por sítios	
Látice quadrado bidimensional	0,5927
Látice cúbico tridimensional	0,31160

A obtenção dos valores de limiar de percolação a partir do simulador é iniciada a partir da realização de simulações para várias concentrações de sítios abertos para matrizes de tamanhos diferentes. Devido a uma característica do simulador, todos os valores de tamanho de aresta total da matriz devem obedecer $(8n-2)$, onde n é um número inteiro qualquer. O maior tamanho de aresta de matriz escolhido foi de 1398 elementos por aresta, devido às características da linguagem de

programação, pois valores maiores apresentavam risco de ultrapassar o limite de memória disponível. Os tamanhos intermediários foram selecionados de forma a manter o tempo de simulação próximo à 4 horas com 100 repetições para cada tamanho de aresta de matriz. Dessa forma, foram escolhidos os seguintes valores de tamanho de aresta de matriz: 38, 46, 54, 62, 70, 78, 118, 198, 278, 358, 478, 598, 718, 918, 1118 e 1398. Os resultados da série de simulações estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Total de matrizes em 100 que apresentam percolação para diversas concentrações de sítios abertos e dimensão de aresta de matriz

		Concentração de sítios abertos					
		59,00%	59,25%	59,30%	59,35%	59,50%	60,00%
Dimensão da aresta da matriz	38	46	40	53	48	53	67
	46	44	50	49	47	54	58
	54	38	50	41	53	64	63
	62	55	56	43	51	55	59
	70	38	61	43	51	59	72
	78	48	45	50	56	53	67
	118	44	48	50	52	56	74
	198	40	47	54	52	68	81
	278	36	45	49	54	63	83
	358	33	45	48	54	65	87
	478	34	43	51	65	67	96
	598	30	48	49	54	66	98
	718	20	50	57	56	67	97
	918	12	44	65	56	79	94
	1118	13	56	53	59	74	99
	1398	13	43	50	76	83	100

Os dados da Tabela 3 são expostos na Figura 24.

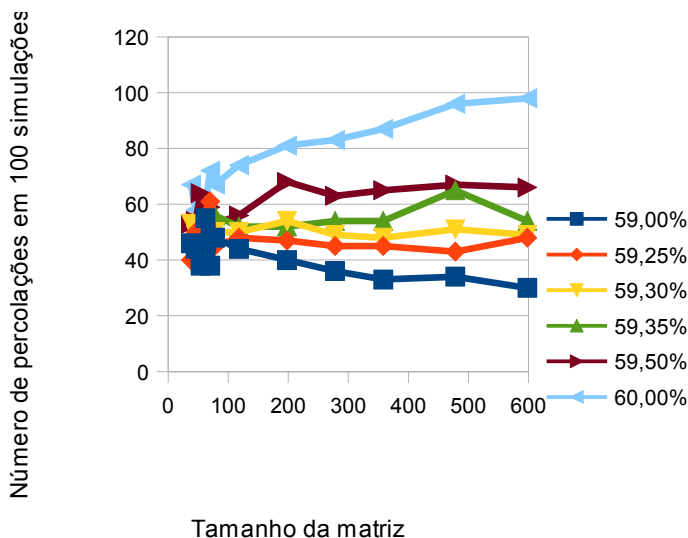


Figura 22 – Representação do número de percolações em função do tamanho da matriz, para diversas concentrações

Na Figura 22 estão demonstrados os resultados das simulações apresentados na Tabela 3. Os resultados de número de percolações para matrizes com tamanho de aresta entre 38 e 78 são muito próximos, de forma que é difícil identificá-los no gráfico. Para melhorar a visualização desses valores, foi feita uma média com os resultados nessa faixa. Os valores de percolações foram representados como uma média do número de percolações para essas matrizes, associadas à uma matriz de tamanho médio igual a 58. A Figura 23 expõe novamente os mesmos dados, mas com a aplicação dessa média nas matrizes menores.

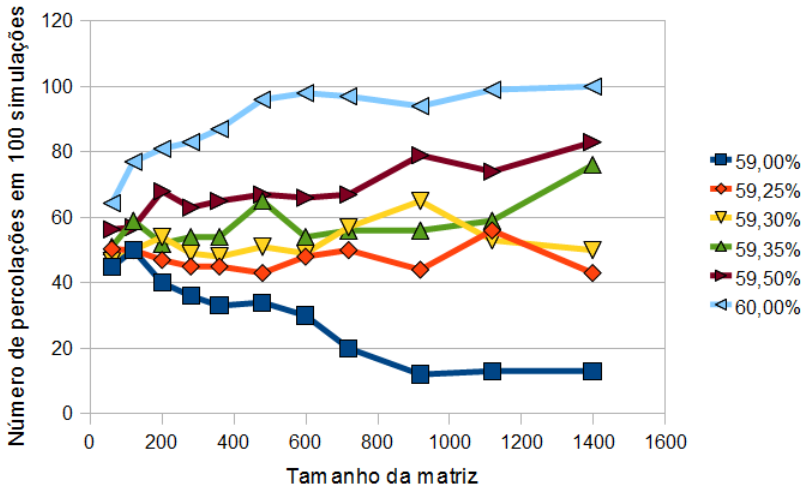


Figura 23 – Representação do número de percolações assumindo uma média para os valores de matrizes de dimensão entre 36 e 78

Em seguida, foi realizada uma regressão linear dos dados da chance de percolação em função da concentração. A chance de percolação é definida como o o número de percolações dividido pelo total de simulações. Uma reta para cada regressão foi gerada para cada tamanho de matriz, obedecendo a Equação 16.

$$f(x) = ax + b \quad \text{Eq. 16}$$

Sendo:

$f(x)$ – o número de percolações em 100

x – a concentração de sítios abertos

a – o coeficiente angular

b – o coeficiente angular

Os resultados das regressões lineares estão expostos na Tabela

4.

Tabela 4 – Regressão linear do número de percolações em função da concentração

Dimensão de aresta	Coefficiente a	Coefficiente b	R ²
58	2044,25	-1162,06	0,92
118	3057,52	-1761,75	0,98
198	4309,73	-2502,98	0,94
278	4840,71	-2820,38	0,98
358	5530,97	-3230,06	0,98
478	6353,98	-3714,93	0,95
598	6831,86	-4000,62	1,00
718	7238,94	-4242,10	0,95
918	7716,94	-4525,10	0,82
1118	7955,75	-4666,72	0,90
1398	8469,03	-4969,77	0,81
Média:			0,93

Os valores de R² apresentados na Tabela 4, variando de 0,81 até 1 com uma média de 0,93, demonstra que é possível representar as séries de dados como linhas obedecendo a função $f(x) = ax + b$. A representação das funções ajustadas está representada na Figura 24.

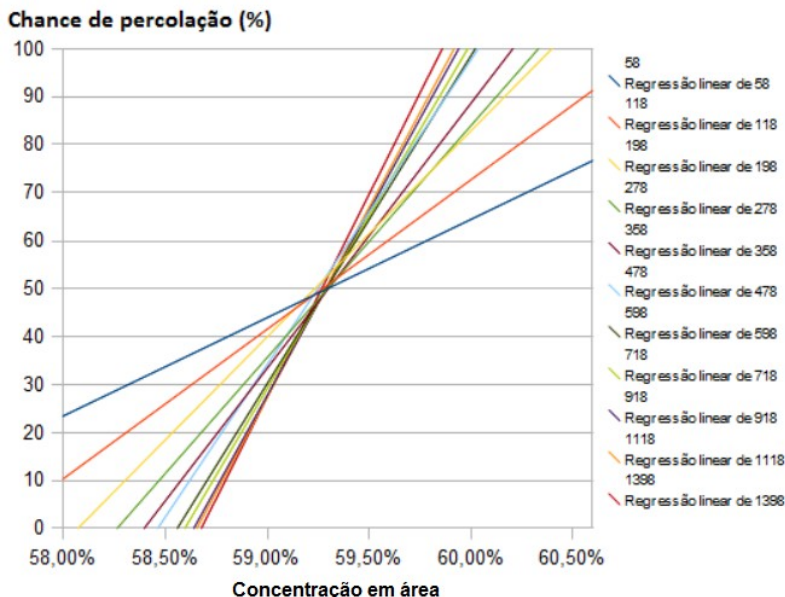


Figura 24 – Regressão linear da chance de percolação em função da concentração de sítios abertos para diversas dimensões de arestas. A linha azul (de menor coeficiente angular) representa as matrizes de aresta de 58 elementos. Para as linhas seguintes, os coeficientes angulares aumentam na mesma sequência que as dimensões de matriz

Analisando a Figura 24 é evidente que existe uma região central na qual as retas se cruzam e que quanto maior a dimensão da matriz, maior a inclinação da reta. A partir dessas duas observações, é possível inferir que, se essa tendência for mantida, para uma matriz de tamanho infinito o número de percolações irá passar de 0 à 100 instantaneamente em uma determinada concentração de sítios abertos de aproximadamente 59,3%.

Retornando à teoria, o limiar de percolação é definido como a concentração na qual, para uma matriz infinita, a chance de se encontrar uma rede interconectada infinita passa de zero para um. Essa definição coincide com o comportamento que foi observado para a concentração onde as retas da Figura 24 se cruzam.

A definição do ponto de convergência das retas pode ser determinado encontrando a concentração onde o número de percolações apresenta a menor variabilidade em função do tamanho da matriz para uma concentração de sítios abertos constante. Para encontrar esse ponto,

é feita uma segunda regressão linear dos dados da Tabela 3, mas encontrando os coeficientes da reta do número de percolações em função do tamanho de aresta da matriz para cada concentração, em contraste com as retas para o número de percolações em função da concentração para diferentes tamanhos de matriz, como foi feito anteriormente. Os coeficientes das regressões lineares estão expostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Coeficientes angulares e lineares para as retas de ajuste do número de percolações em função da dimensão da matriz para várias concentrações de sítios abertos.

Concentração	Coeficiente a	Coeficiente b	R ²
59,00%	-0,02753	44,69	0,90
59,25%	0,00015	47,13	0,00
59,30%	0,00473	49,36	0,15
59,35%	0,01293	49,85	0,58
59,50%	0,01757	57,70	0,82
60,00%	0,02224	75,87	0,67

Entre os dados da Tabela 5, a reta para 60% de concentração foi descartada, pois, como pode ser observado na Figura 24, para essa concentração em matrizes de tamanhos maiores o número de percolações atinge o máximo possível. Para essa situação, a reta pode ser ajustada de forma precisa aos dados apenas no caso do número de percolação para todos os tamanhos de matriz estiver contido entre zero e o numero de simulações.

Para melhor visualizar os resultados, os coeficientes angulares obtidos na tabela 5 foram registrados na Figura 25.

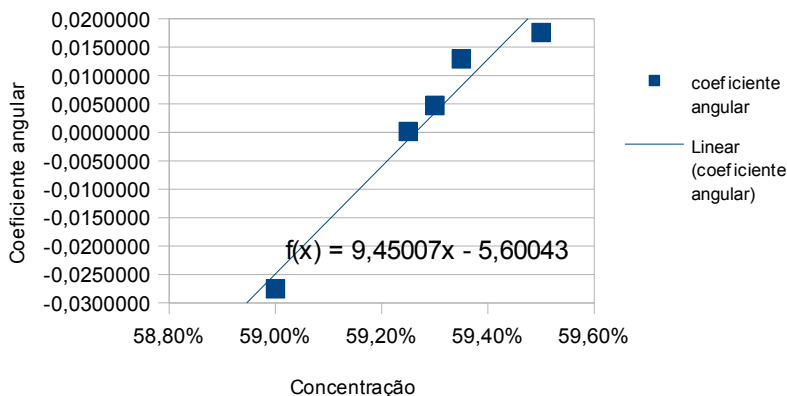


Figura 25 – Coeficiente angular da regressão linear da chance de percolação para diferentes tamanhos de matriz em função da concentração de sítios abertos

Como definido anteriormente, o limiar de percolação ocorre na concentração em que a dimensão da matriz tem a menor influência no número de percolações e que os coeficientes angulares ilustrados na Figura 25 representam essa influência. Dessa forma, o limiar de percolação é a concentração onde a reta ajustada aos pontos experimentais na Figura 25 cruza a reta $f(x) = 0$. Esse valor, para a primeira sequência de dados é calculada como $x = 0,5926337$, portanto, o limiar de percolação obtido a partir dos dados simulados na Tabela 3 é 59,26335%.

Para verificar a repetibilidade do simulador, duas novas séries de dados foram simuladas com os mesmos parâmetros (Tabelas 6 e 7) e os cálculos discutidos anteriormente foram repetidos.

Tabela 6 – Segunda série de dados para percolação bidimensional

	Concentração de sítios abertos					
	59,00%	59,25%	59,30%	59,35%	59,50%	60,00%
38	42	55	46	49	49	58
46	47	46	51	54	50	63
54	50	52	41	57	61	53
62	45	49	58	57	59	67
70	49	49	49	52	56	44
78	39	46	48	48	51	56
118	48	52	59	54	50	58
198	39	50	42	56	53	62
278	37	53	52	58	65	62
358	33	51	52	51	66	71
478	32	46	53	49	72	66
598	32	46	47	59	73	74
718	18	50	60	61	71	76
918	25	50	57	61	79	87
1118	12	45	46	65	80	90
1398	14	48	57	60	85	89

Tabela 7 – Terceira série de dados para percolação bidimensional

	Concentração de sítios abertos					
	59,00%	59,25%	59,30%	59,35%	59,50%	60,00%
38	51	48	50	57	55	66
46	42	54	55	58	60	66
54	49	40	54	55	57	59
62	41	57	49	47	48	67
70	46	57	50	46	56	57
78	47	59	47	48	58	62
118	43	52	61	46	60	75
198	33	48	55	47	64	82
278	34	56	53	53	66	79
358	35	40	51	59	61	94
478	30	51	50	64	69	95
598	33	39	52	62	67	94
718	26	48	42	60	68	99
918	20	51	57	54	73	97

O tratamento de dados realizado na primeira série de dados foi repetido, e os limiares de percolação obtidos foram 59,26435% e 59,29332% para a segunda e a terceira série de dados, respectivamente, obtendo então uma média de 59,273681%, e um desvio padrão de $1,7 \times 10^{-4}$, que implica em uma margem de $\pm 0,033\%$ com 95% de confiabilidade, o que está de acordo com os valores obtidos na literatura (59,27%).

4.1.2 – Avaliação do simulador com matrizes tridimensionais

O procedimento realizado para matrizes bidimensionais foi repetido para matrizes tridimensionais.

Os valores de limiar de percolação obtidos para as três séries de dados foram: 31,1515%, 31,1512% e 31,1891%. A média desses valores é de 31,1639%, com um desvio padrão de $2,2 \times 10^{-4}$ que implica em uma margem de confiabilidade de $\pm 0,043\%$ com 95%, valores próximos ao encontrado na literatura (31,160%).

4.2 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DA POLIDISPERSÃO NO LIMAR DE PERCOLAÇÃO

De acordo com a revisão bibliográfica, existe uma influência da dispersão da dimensão do aditivo condutor no limiar de percolação. Para analisar esse efeito, inicialmente foi realizada uma análise teórica do efeito da polidispersão no limiar de percolação através de simulações.

A primeira série de simulações foi realizada em matrizes bidimensionais com aditivos condutores em forma de fibras de razão de aspecto constante, lembrando que o simulador segue o modelo de núcleo macio, o que permite que duas fibras se sobreponham. Destaca-se que, como o diâmetro das fibras é mantido constante e o tamanho da aresta da matriz é aumentado, ocorre a representação de dispersão de fibras de um mesmo tamanho em um espaço progressivamente maior, a medida que se aumenta o tamanho de aresta da matriz. Os resultados dessas simulações estão expostos na Figura 26.

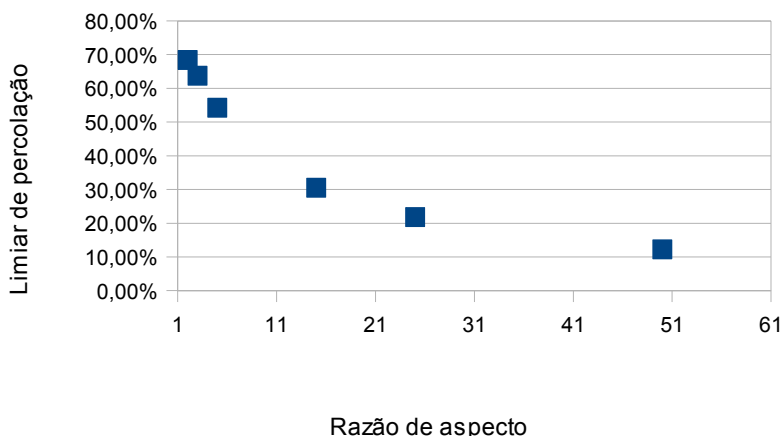


Figura 26 – Limiar de percolação monodisperso em função da razão de aspecto

Os resultados da Figura 26 demonstram a variação do limiar de percolação em função da razão de aspecto monodispersa das fibras. Conforme esperado, ocorre uma redução do limiar de percolação com o aumento da razão de aspecto.

Para avaliar o efeito da polidispersão, uma segunda série de simulações foi realizada, onde foi associada uma distribuição logarítmica normal à razão de aspecto. Foi realizada uma série de simulações mantendo a média de razão de aspecto constante e variando o desvio padrão. Os resultados estão expostos na Figura 27.

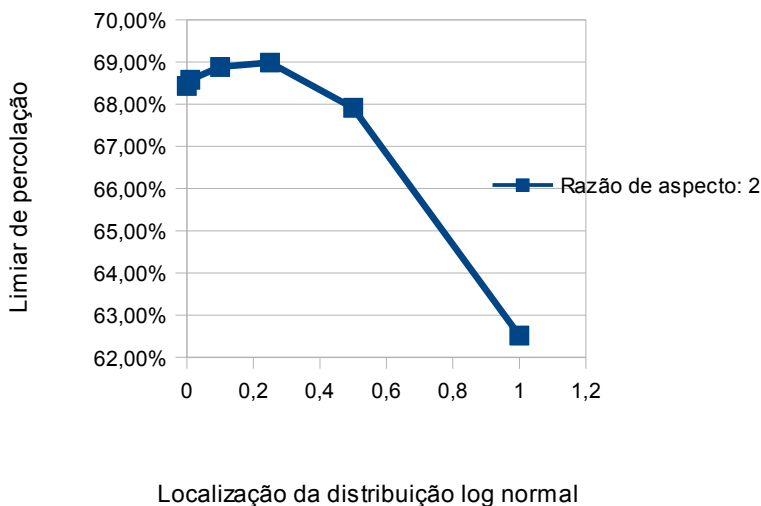


Figura 27 – Limiar de percolação para fibras polidispersas

A Figura 27 demonstra a influência da polidispersão da razão de aspecto no limiar de percolação. O efeito não é desprezível, e portanto conclui-se que a polidispersão da geometria deve ser levada em consideração quando se deseja prever o limiar de percolação de um compósito condutor.

4.3 – PREVISÃO DE LIMIAR DE PERCOLAÇÃO COM O SIMULADOR COMPARADA COM DADOS DA LITERATURA

Conforme o que foi exposto no item 5.2, o limiar de percolação de compósitos com aditivos condutores em forma de fibras pode ser efetivamente calculado apenas se a razão de aspecto das fibras for conhecida, tanto em relação à sua média, quanto em relação à sua dispersão.

Os dados de condutividade em função da fração de volume foram obtidos a partir do trabalho de KING, J. A. *et al* [31], para um sistema de grafite sintética dispersa em uma matriz de polímero de cristal líquido. Os dados experimentais foram ajustados utilizando a equação 1, obtendo os valores de 17,2% para o limiar de percolação, 2,2 para o expoente crítico e 53,8 para o coeficiente de proporcionalidade. O

artigo caracteriza a geometria da grafite sintética como acicular com uma razão de aspecto de 1,7, de forma que o simulador foi configurado para realizar o cálculo do limiar de percolação para fibras com razão de aspecto monodispersa de 1,7, obtendo o valor de limiar de percolação de 21,95%. Esses valores estão apresentados na Figura 28.

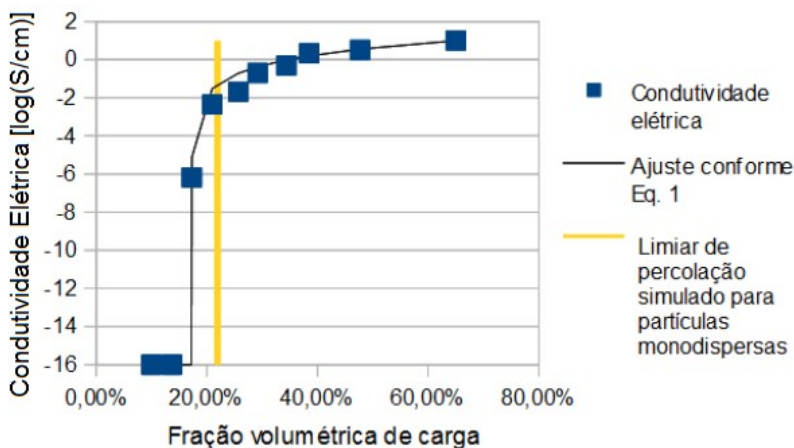


Figura 28 – Condutividade elétrica em função da concentração de grafite sintética, em um compósito de grafite sintética em uma matriz de polímero de cristal líquido. Os dados de condutividade foram obtidos no trabalho de KING, J. A. *et al*[31]

Observa-se a partir da Figura 28 que o limiar de percolação simulado a partir da razão de aspecto média do aditivo condutor desvia-se do valor experimental de limiar de percolação. Uma possível causa dessa discrepância é a polidispersão das partículas, portanto foi realizada uma segunda simulação do limiar de percolação levando em consideração a polidispersão da razão de aspecto do aditivo condutor. A determinação da dispersão da razão de aspecto se iniciou com a análise da imagem de microscopia eletrônica das partículas de grafite sintética [31].

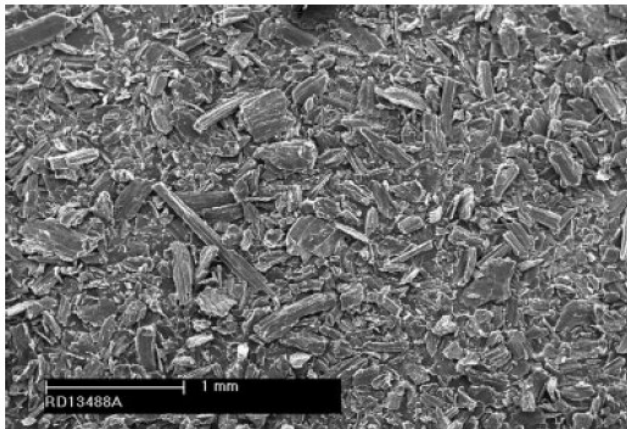


Figura 29 – Grafite sintética [31]

Nota-se a partir da Figura 29 que a geometria do aditivo condutor não é constante. Entretanto, na simulação foi considerado que todas as partículas de grafite possuem formato acicular, conforme foi informado no artigo. A distribuição da razão de aspecto foi definida a partir dos resultados de distribuição de tamanho de partícula apresentados na Tabela 8. O percentual em número de partículas foi calculado assumindo partículas de raio e densidade constantes, e que o tamanho da abertura de peneira (distância entre os fios da malha) se refere à maior dimensão da partícula.

Tabela 8 – Distribuição de tamanho de partículas de grafite por análise de peneiras. O percentual em massa é obtido a partir de KING, J. A., *et al* [31], enquanto o percentual em número de partículas foi calculado a partir do percentual em massa

Abertura da peneira	Percentual em massa	Percentual em número de partículas
>600 mm	0,19	0,024
>500 mm	0,36	0,053
>300 mm	5,24	1,062
>212 mm	12,04	3,811
>180 mm	8,25	3,411
>150 mm	12,44	6,109
>75 mm	34,89	25,130
>44 mm	16,17	22,021
<44 mm	10,42	38,379

A partir dos valores de percentual em número da Tabela 8, foi realizada uma análise de dispersão com o objetivo de identificar uma distribuição logarítmica normal através do software *minitab*. A representação gráfica da distribuição de partículas associada à razão de aspecto da grafite está demonstrada na Figura 30.

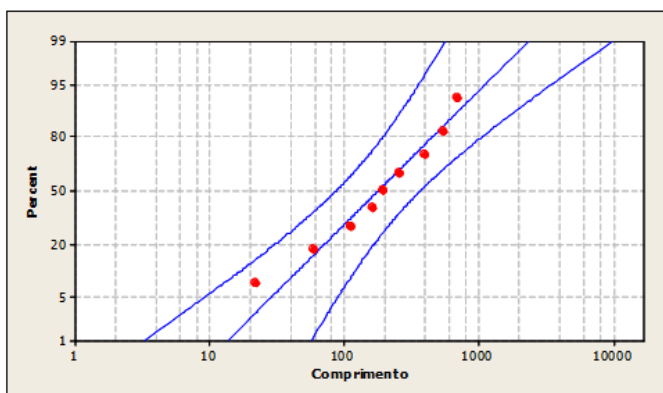


Figura 30 – Comparação da distribuição logarítmica normal com os dados da Tabela 8 (pontos vermelhos). A linha azul central representa a distribuição logarítmica normal de localização 5,17862 e escala 1,09175, enquanto a área entre as outras duas linhas azuis representam o intervalo de 95% de confiabilidade dessa distribuição.

A análise de distribuição indica que o tamanho de partícula pode ser representado por uma distribuição logarítmica normal de localização igual à 5,17862 e escala 1,09175. Para associar o comprimento das partículas à valores de razão de aspecto, foi necessário fazer duas considerações: primeiro, que o tamanho de abertura da peneira representa o comprimento da partícula; e segundo, que em média, as partícula aciculares possuem um diâmetro constante, variando apenas o comprimento.

Essa distribuição se refere ao comprimento de partícula. Para realizar a conversão em razão de aspecto, é necessário calcular o valor médio da distribuição, que pode ser realizado com a Equação 17.

$$Média = e^{(\mu_{loc} + \frac{\sigma_{esc}^2}{2})} \quad (17)$$

Sendo:

μ_{loc} – a localização

σ_{esc} – a escala

Utilizando 5,17862 para a localização e 1,09175 para a escala, obtemos a média de 322,01. Como foi considerado que as partículas possuem diâmetro constante e variam de comprimento, o comprimento médio de 322,01 se torna equivalente à razão de aspecto média 1,7 enquanto todos os outros valores de razão de aspecto serão proporcionais ao comprimento. Dessa forma, é possível calcular a razão de aspecto a partir do comprimento multiplicando o comprimento pelo fator de correção $1,7/322,01 = 0,005279$. O simulador é então programado com os parâmetros da distribuição logarítmica normal assim como do fator de correção, gerando partículas em forma de fibra em uma matriz tridimensional. Os resultados obtidos sob essa configuração estão expostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Número de percolações em 10 matrizes para a simulação da grafite sintética

Dimensão da matriz	Concentração de carga			
	14,75%	15,00%	15,25%	15,50%
38	0	0	0	0
58	0	1	0	0
98	0	0	0	3
158	1	1	0	3
238	0	2	1	9
318	0	5	9	10

O gráfico dos coeficientes angulares da regressão linear do número de percolações em função da dimensão da matriz para diversas concentrações de carga está exposto na Figura 31.

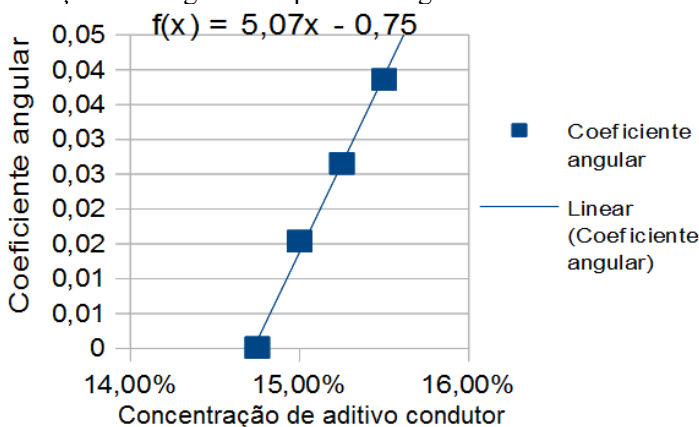


Figura 31 – Gráfico dos coeficientes angulares das regressões lineares do número de percolações em função da dimensão da matriz para diversas concentrações de carga. A função no gráfico é a equação da regressão linear dos pontos do gráfico

A partir do gráfico na Figura 31, podemos calcular o limiar de percolação como a intersecção do regressão linear com a reta $f(x) = 0$, da mesma forma que nos capítulos anteriores, obtendo o valor de 14,727% para o limiar de percolação. Adicionando esse limiar ao gráfico da Figura 28, obtemos a Figura 32.

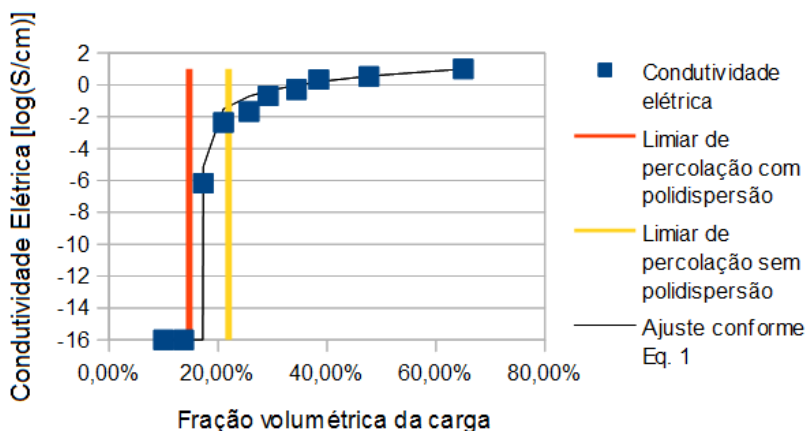


Figura 32 – Comparação dos limiares de percolação simulados sem (linha amarela) e com (linha laranja) polidispersão da razão de aspecto, comparados com os dados obtidos da literatura[31] (quadrados azuis).

O gráfico da Figura 32 evidencia que a consideração da polidispersão aproxima consideravelmente o limiar de percolação simulado ao limiar de percolação experimental, sendo que no caso avaliado o limiar de percolação inclusive se encontra entre as concentrações experimentais que indicam a ocorrência do evento crítico de alteração de conduvidade.

Esses resultados reforçam a ideia demonstrada na análise teórica dos capítulos anteriores de que é necessário conhecer a distribuição da geometria das partículas em um aditivo em um compósito condutor para prever o seu limiar de percolação, e ainda sugerem que a forma como essa informação foi utilizada na simulação está correta.

4.4 – PREVISÃO DA CONDUTIVIDADE COM O SIMULADOR COMPARADA COM DADOS DA LITERATURA

Após confirmar a validade da simulação do limiar de percolação nos compósitos, foi feita a verificação do método de previsão da conduvidade em função da concentração de aditivos condutores, sendo a primeira verificação realizada através da comparação dos resultados da simulação com os valores de conduvidade do compósito de polímero

de cristal líquido com grafite sintética utilizados no item 5.3.

O número de contatos médio por partícula foi calculado a partir das equações desenvolvidas no Item 3.5.2. O valor de condutividade para os compósitos foi então simulado conforme o método definido no Item 3.5, levando em consideração resistência de tunelamento entre partículas. A razão de aspecto média utilizada para o cálculo do número de contatos por partícula foi de 1,7 e as condutividades de 10^{-16} S e 50 S para a matriz e a carga, respectivamente. O limiar de percolação utilizado na previsão de condutividade foi de 14,73%, conforme dados obtidos na seção 5.3.

Para cada concentração, foi calculada a média de contatos por partícula e então a resistência equivalente foi simulada em uma matriz tridimensional de resistores. As médias para cada concentração estão expostas na Figura 33, junto com os cálculos de condutividade desconsiderando resistência de contato, utilizando apenas a lei das misturas e os valores de condutividade experimentais.

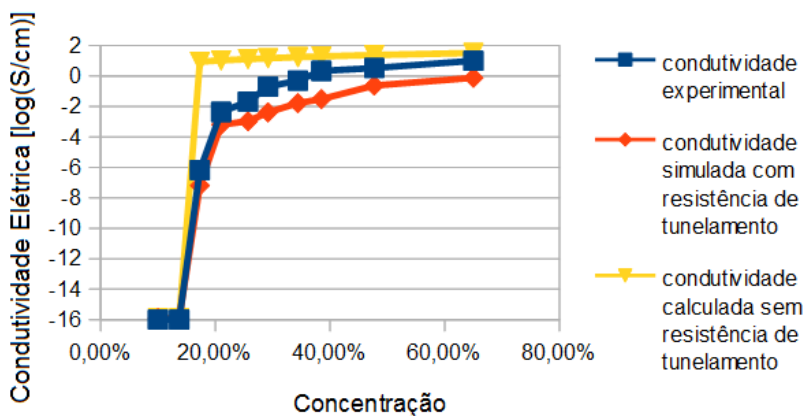


Figura 33 – Condutividade em função da concentração, para dados experimentais e teóricos com e sem resistência de tunelamento

A partir da Figura 33, é possível perceber que a adição da resistência de tunelamento aproxima o formato da curva teórica ao valor da curva experimental. Existe ainda um erro aproximadamente constante em relação à condutividade simulada, que está em torno de 1,12 $\text{Log}_{10}(\text{S})$ menor do que a experimental. O fato da diferença ser constante apoia a suposição de que a resistência de tunelamento é uma teoria apropriada para modelar a variação da resistência elétrica de um

compósito em função da concentração de aditivo condutor.

O erro encontrado pode surgir de fontes variadas, sendo uma delas a simples caracterização da condutividade elétrica da grafite sintética. O método utilizado para obter o valor de 50 S é através da medida transversal de uma determinada quantidade de grafite sintética sob compressão[31], o que pode gerar valores de condutividade inferiores à condutividade do material sem efeito de resistências de contato, sendo esse o valor que deveria ser utilizado na simulação.

A média dos quadrados dos erros entre os logaritmos dos valores simulados e dos valores experimentais é de 1,803, que pode ser considerado elevado, porém quando comparado com as 17 ordens de grandeza de transição de condutividade entre a matriz e o aditivo, e também o fato do erro ser praticamente constante, leva à conclusão de que a previsão de condutividade é possivelmente representativa do comportamento de incremento da condutividade de compósitos em função da concentração de aditivos, apesar de ser ainda necessário descobrir os fatores responsáveis por esse erro de exatidão.

4.5 – CONFECÇÃO DOS FILMES CONDUTORES

Foram realizadas duas polymerizações: Uma com o monômero de pirrol e o cloreto de ferro em solução em água, e outra do monômero de pirrol, fibras de sílica amorfa e cloreto de ferro em água. Como esperado, foram obtidas partículas escuras de polipirrol e fibras de sílica revestidas com polipirrol para as duas reações, respectivamente. As análises por microscopia ótica dos materiais estão expostas nas figuras 34, 35 e 36.

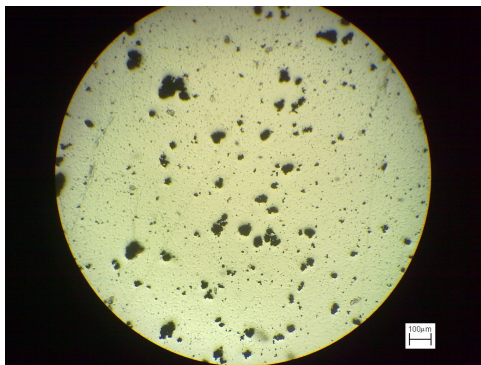


Figura 34 – Partículas de PPY. Ampliação de 100x

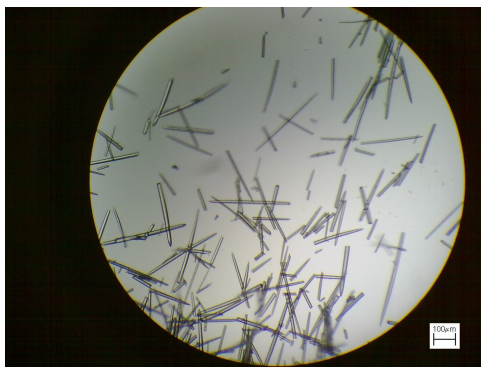


Figura 35 – Fibras de sílica amorfa puras. Ampliação de 100x

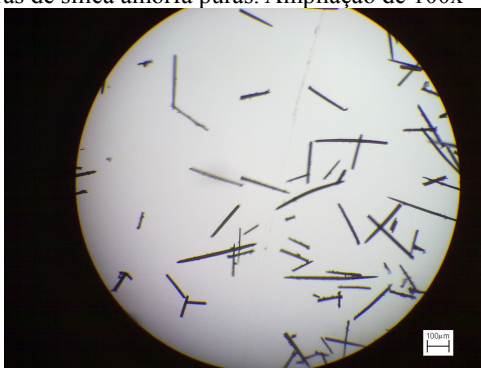


Figura 36 – Fibras de sílica amorfa revestidas e PPy. Ampliação de 100x

Após a obtenção do PPy, tanto particulado quanto em fibras, foram realizadas análises de termo gravimetria para avaliar a deposição do PPy nas fibras de sílica amorfa. A primeira análise foi realizada no PPy puro, e os resultados são expostos na Figura 37.

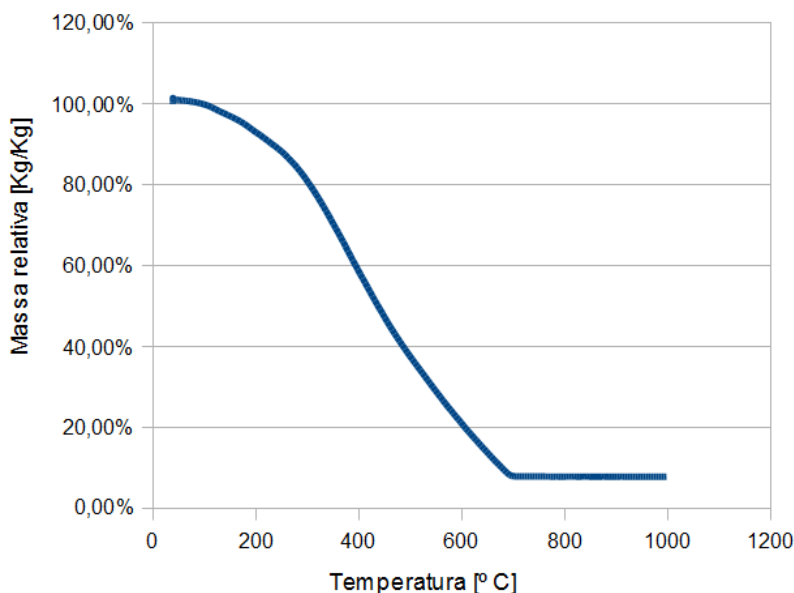


Figura 37 – Perda de massa em função da temperatura em uma amostra de PPy sob atmosfera de O_2

Os resultados de termo gravimetria indicam que o PPy, sob uma atmosfera de oxigênio degrada-se quase completamente entre as temperaturas de 100° e 700° C, deixando um resíduo de 8%. Visualmente, o resíduo apresenta uma aparência de óxido marrom escura, muito semelhante ao cloreto de ferro utilizado como iniciador de polimerização e agente dopante no PPy, o que era esperado.

Em sequência foi realizado o mesmo teste com uma amostra de fibras de sílica revestidas com PPy, os resultados do qual estão expostos na Figura 38.

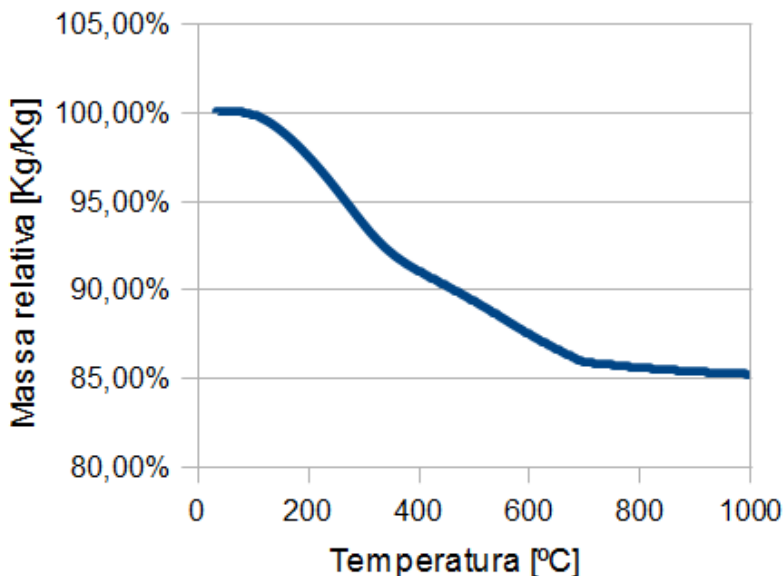


Figura 38 – Perda de massa de fibras de sílica amorfa revestidas de PPy sob uma atmosfera de O₂

A perda de massa entre 100° e 700° C equivale à 14,05% da massa total, o que, levando em consideração que o percentual de material volátil no PPy é de 92%, conforme visto na Figura 38, leva a determinação que as fibras revestidas possuem uma concentração de 15,3% de PPy. Esse cálculo não leva em consideração a perda de massa das fibras indicada na pequena perda de massa acima de 700° C, provavelmente causada por perda de água constitucional ou por formação de moléculas de água a partir das hidroxilas presentes na superfície das fibras. Lembrando que as quantidades de componentes utilizados na síntese do PPy em presença das fibras de sílica amorfa foram de 5g de fibras para 1,68g de PPy, resultando em uma concentração de 25,15%, determina-se que o aproveitamento de pirrol na obtenção das fibras revestidas é de aproximadamente 61%. O conhecimento desse valor é necessário para a realização de cálculos de custo relativo dos aditivos, principalmente na comparação entre o PPy particulado e as fibras revestidas de PPy.

Terminada a caracterização dos aditivos sintetizados, foram então confeccionados 7 filmes de fibras de sílica revestidas em polipirrol em uma matriz de PVDF, em cada um dos filmes, foram selecionadas

uma ou duas regiões nas quais havia, sob uma avaliação visual, maior homogeneidade da distribuição das partículas. As regiões foram escolhidas de forma a terem o tamanho aproximado da região de teste de condutividade quatro pontas. Para avaliar a fração de área efetivamente recoberta por cargas condutoras, foram obtidas imagens de microscopia ótica em cada uma das regiões selecionadas.

A amostra 1, por ter apenas uma região selecionada, possui duas imagens da mesma região, enquanto as amostras 2 e 3 possuem 1 imagem de cada uma das duas regiões. A amostra 4 foi descartada por não apresentar nenhuma região com distribuição de aparência homogênea. As amostras 5, 6, e 7, que foram fotografadas em um microscópio diferente, tiveram 3 imagens obtidas da mesma região de cada uma das amostras. As imagens de microscopia estão demonstradas nas figuras 39 e 40.

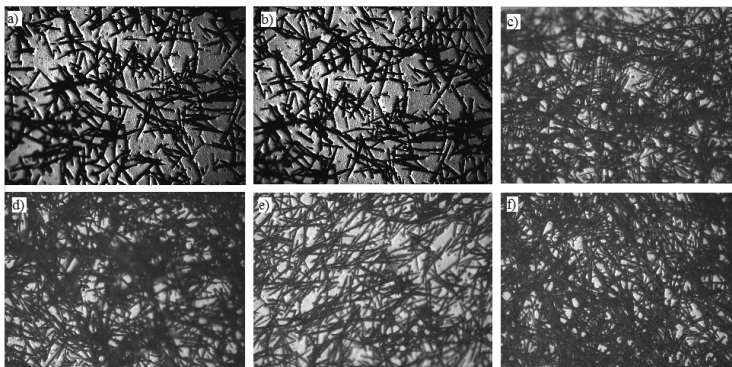


Figura 39 – Imagens de microscopia ótica com ampliação de 50x das amostras 1 (a;b), 2 (c;d) e 3(e;f)

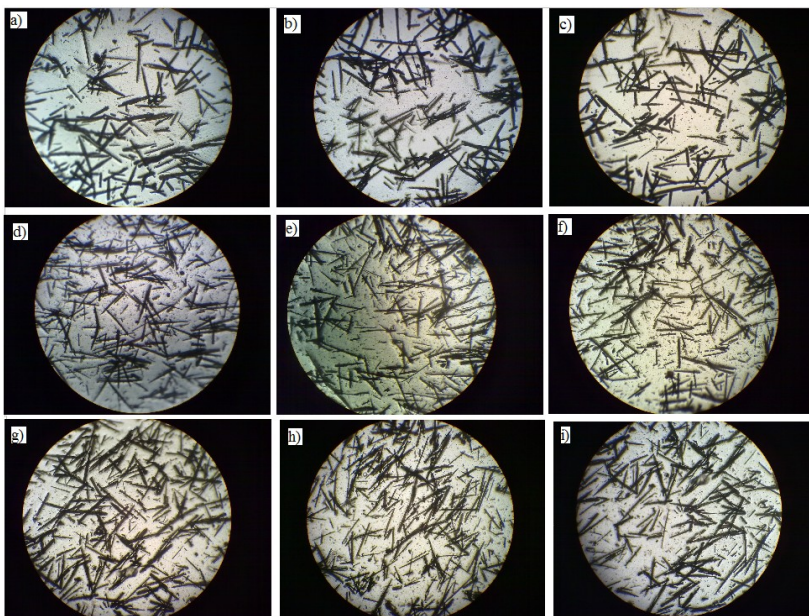


Figura 40 – imagens de microscopia ótica com ampliação de 100x das amostras 5 (a;b;c), 6 (d;e;f) e 7(g;h;i)

Para cada uma das imagens nas Figuras 42 e 43, foi selecionada uma região com iluminação e foco homogêneo. Conforme discutido no item 4, as seções foram então convertidas para coloração preto e branco, e a razão de pixels pretos para o total de pixels foi avaliado por software. Os resultados finais, já considerando a média para as amostras repetidas, estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Ocupação média nas amostras

Amostra	Ocupação média:
1	46,00%
2a	62,60%
2b	63,90%
3a	63,10%
3b	78,10%
5	30,50%
6	34,60%
7	39,20%

Obtidos os valores de fração de área ocupada pelas cargas condutoras, a etapa seguinte consistiu em caracterizar a condutividade elétrica das regiões individuais. Todas as medidas foram realizadas no lado de cima das amostras em relação à posição de secagem do filme. Na tabela 11, as amostras serão referenciadas pela sua ocupação média, para facilitar a visualização da relação entre concentração e condutividade. A espessura das amostras se manteve aproximadamente 0,175 mm. Quando a tensão em função da corrente apresentou comportamento ôhmico, a condutividade foi calculada a partir dos dados nos quais foi observado esse comportamento.

Devido à uma limitação do sistema de medida quatro pontas, não é possível avaliar condutividades abaixo de 10^{-10} S/cm, por esse motivo quando foi percebido que o equipamento havia atingido o seu limite inferior, a condutividade é descrita como $<10^{-10}$ S/cm. Ao construir os gráficos, as condutividades para esses compósitos foi definida como a condutividade do PVDF (10^{-12} S/cm).

Tabela 11 – Análise de condutividade elétrica das amostras

Concentração:	Condutividade ($S \cdot cm^{-1}$):
30,50%	$< 1 \times 10^{-10}$
34,60%	$< 1 \times 10^{-10}$
39,20%	$1,05 \times 10^{-9}$
46,00%	$4,02 \times 10^{-7}$
62,60%	$3,11 \times 10^{-6}$
63,10%	$5,06 \times 10^{-5}$
63,90%	$2,66 \times 10^{-6}$
78,10%	$8,24 \times 10^{-5}$

Os resultados de condutividade em função da concentração estão expostos na Figura 41.

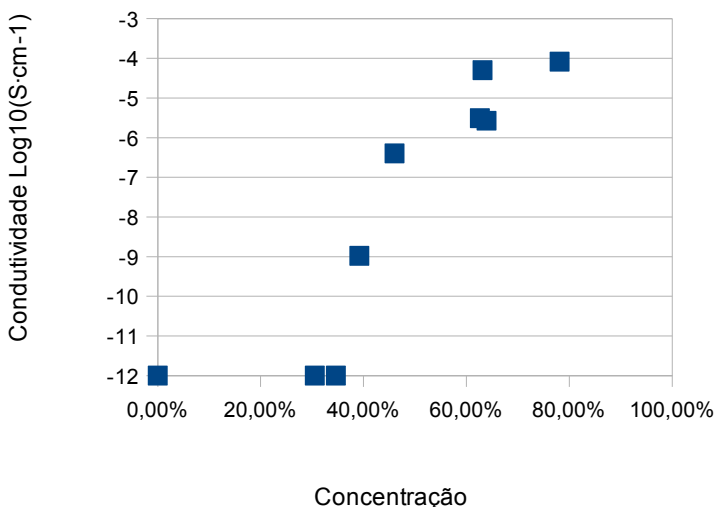


Figura 41 – Condutividade em função da concentração de Fibras de sílica revestidas com PPY em uma matriz de PVDF

Conforme esperado, percebe-se um comportamento crítico na

condutividade, com um incremento expressivo da condutividade acima de uma determinada concentração, caracterizando a ocorrência da percolação.

4.6 – SIMULAÇÃO DO LIMIAR DE PERCOLAÇÃO

Como demonstrado anteriormente, deve-se conhecer a distribuição de valores de razão de aspecto de uma fibra para efetivamente se prever o limiar de percolação de um compósito. Para obter os valores de polidispersão foram avaliadas as imagens a b e c da figura 40. Em cada uma dessas imagens, um grupo de fibras foi medido manualmente utilizando a ferramenta de análise de imagens do software *Gimp*. Os valores obtidos em pixels foram convertidos em μm e a razão de aspecto para cada fibra foi calculada. Os resultados estão expostos na Tabela 12.

Comprimento em pixels	Largura em pixels	Comprimento em μm	Largura em μm	Razão de aspecto
298,1	38,2	648,04	83,04	7,8
291,6	24,7	633,91	53,7	11,81
312,3	18,4	678,91	40	16,97
380,5	28,4	827,17	61,74	13,4
281,5	31,1	611,96	67,61	9,05
254,9	32,6	554,13	70,87	7,82
119,8	10,8	260,43	23,48	11,09
358,4	14,3	779,13	31,09	25,06
202,2	21,2	439,57	46,09	9,54
99,6	20,8	216,52	45,22	4,79
80,2	16	174,35	34,78	5,01
181,7	14,2	395	30,87	12,8
124,3	22	270,22	47,83	5,65
127	25	276,09	54,35	5,08
231	30	502,17	65,22	7,7
307,4	23	668,26	50	13,37
194,9	20,9	423,7	45,43	9,33
107,1	16,6	232,83	36,09	6,45
194,4	23,5	422,61	51,09	8,27
155	22,1	336,96	48,04	7,01
245,3	11,4	533,26	24,78	21,52
111,9	9,2	243,26	20	12,16
178,9	13,4	388,91	29,13	13,35
122,1	15,3	265,43	33,26	7,98
187,2	11,7	406,96	25,43	16
269,4	18	585,65	39,13	14,97
159	24	345,65	52,17	6,63
162	14,6	352,17	31,74	11,1
206,2	24,1	448,26	52,39	8,56
125,4	23,3	272,61	50,65	5,38
55,9	5	121,52	10,87	11,18
78,3	9,1	170,22	19,78	8,6
248	11,7	539,13	25,43	21,2
152,3	15	331,09	32,61	10,15
225,6	16,2	490,43	35,22	13,93
321,3	18,4	698,48	40	17,46
107,5	11,2	233,7	24,35	9,6
202,1	12,5	439,35	27,17	16,17
49	13,2	106,52	28,7	3,71
165,9	13,3	360,65	28,91	12,47

Tabela 12 – Dimensão das fibras de sílica amorfa recobertas de PPY

A partir da lista de razão de aspecto das fibras foi realizada uma análise de dispersão com o software *minitab*, cujos resultados estão expostos na Figura 42.

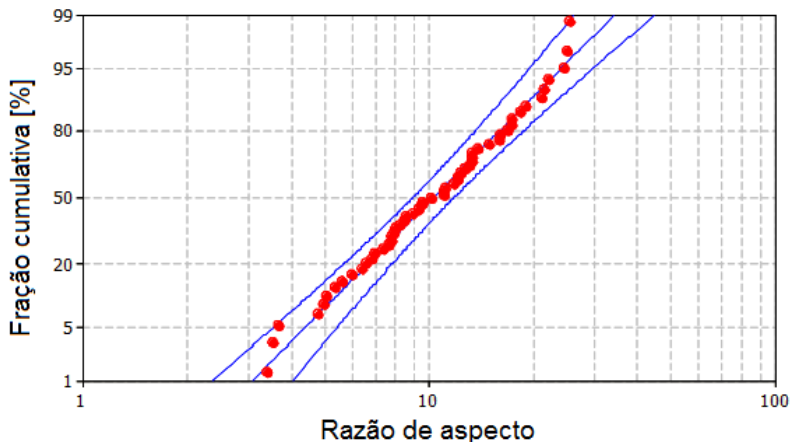


Figura 42 – Avaliação de dispersão logarítmica normal da razão de aspecto das fibras de sílica amorfa revestida de PPy

A Figura 42 indica que a aproximação das razões de aspecto para uma distribuição logarítmica normal está dentro do intervalo de 95% de confiabilidade. Os parâmetros desta distribuição são localização 2,303 e escala 0,4465.

A partir dos dados da distribuição da razão de aspecto, o simulador foi utilizado para obter o valor de limiar de percolação. O valor de limiar de percolação obtido foi de 34,31%. A Figura 43 demonstra graficamente a posição do limiar de percolação em relação à condutividade em função da concentração de cargas condutoras.

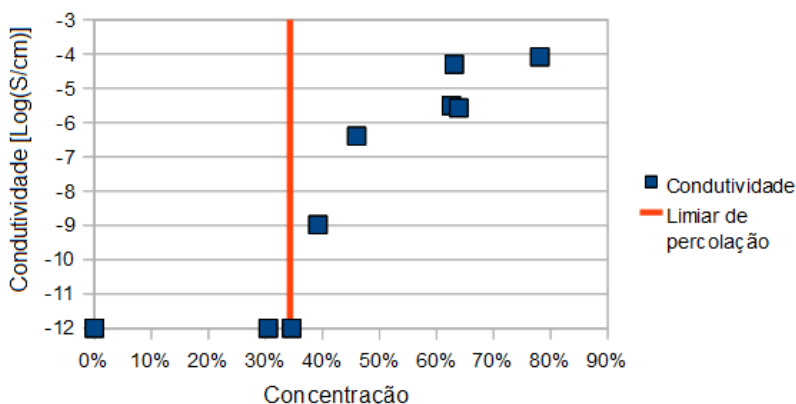


Figura 43 – Definição do limiar de percolação simulado, comparado com dados experimentais

Para avaliar a suposição de que o limiar de percolação sob condições de dispersão homogênea depende apenas da geometria dos aditivos condutores, o limiar de percolação calculado para fibras de sílica amorfa revestidas de PPy foi comparado com os valores de condutividade de compósitos feitos com as mesmas fibras revestidas como aditivo, mas utilizando copolímero de estireno-butadieno (SBS) como matriz. As amostras utilizadas foram produzidas anteriormente para trabalho de conclusão de curso de ROSA, B.S. [22], porém as avaliações de condutividade e de concentração de área foram refeitas conforme o método proposto no presente trabalho. Os resultados estão expostos na Figura 44.

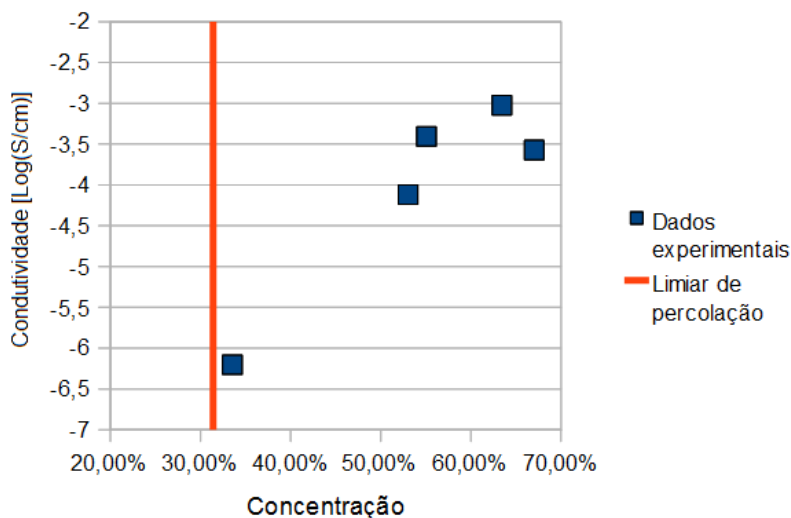


Figura 44 – Comparação do limiar de percolação simulado com dados experimentais para fibras de sílica revestidas com PPy em uma matriz de SBS

Conforme pode ser visto na figura 44, todos os dados experimentais apresentam característica condutora, e portanto são concentrações acima do limiar de percolação. Essa característica indica novamente que o limiar de percolação simulado a partir das características geométricas do aditivo é apropriado para caracterizar os compósitos condutores, independentemente da matriz, desde que o critério de dispersão homogênea das partículas seja respeitado.

4.7 – PREVISÃO DE CONDUTIVIDADE PARA EXPERIMENTOS REALIZADOS

Em sequência, o mesmo método de simulação de condutividade foi aplicado aos dados obtidos com os filmes de PVDF com fibras de sílica revestidas com PPy. Os dados de percolação, interconectividade e condutividade da matriz e das cargas foram utilizados conforme obtidos nos capítulos anteriores e são 31,3% para o limiar de percolação, 10^{-12} S/cm para a condutividade da matriz, $1,7 \times 10^{-1}$ S/cm para a condutividade dos aditivos, e os valores de interconectividade utilizados foram a média das interconectividades das matrizes de aresta 78 e 198

elementos, pois a melhor aproximação para a área avaliada no teste de condutividade em 4 pontas é uma matriz de aresta de 138 elementos, levando em consideração a proporção entre tamanho de aresta e largura das fibras.

A comparação entre dados teóricos e experimentais está exposta na Figura 45.

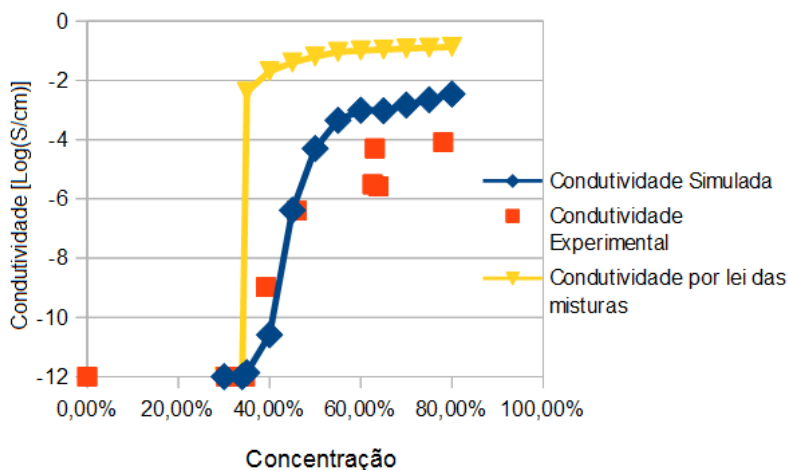


Figura 45 – Comparação entre valores experimentais e simulados para a condutividade de compósitos de fibras revestidas de PPy em matriz de PVDF. A condutividade calculada a partir da lei das misturas, sem levar em consideração resistência de contato entre partículas, foi adicionada como ilustração.

Pode-se observar a partir da figura 45 uma boa correlação entre os dados simulados e experimentais antes do limiar de percolação e na faixa de crescimento acentuado da condutividade até a concentração de aproximadamente 45%. Acima dessa concentração, tantos valores simulados quanto práticos continuam crescendo com taxas muito menores de variação, porém os dados simulados apresentam uma condutividade até duas ordens de grandeza acima do obtido para os valores experimentais.

Vários fatores podem causar essa diferença, entre eles a possibilidade de existirem erros no modelo não podem ser simplesmente descartadas, porém outros fatores podem causar esse efeito. Primeiramente, deve-se considerar que o PPy pode reduzir a sua condutividade devido a temperatura durante a formação do filme de

compósito condutor, mas outro fator que também deve ser analisado a suposição de que a distribuição da probabilidade de distância entre duas partículas no filme condutor é constante.

Essa segunda conjectura deriva da observação do fato de que, durante a formação dos filmes, a solução de PVDF e DMF molha de forma eficiente as partículas de PPy, o que pode levar a uma redução drástica na possibilidade de duas partículas de PPy estarem em contato direto sem uma camada de PVDF entre elas após a secagem dos filmes, efetivamente impedindo que o compósito atinga a condutividade dos aditivos, independente do número de contatos por partícula, o que explicaria de forma satisfatória a divergência de valores encontrada.

Apesar da necessidade de se avaliar a fonte do erro que ocorre após o aumento crítico de condutividade, deve-se notar que a adição da resistência de tunelamento ao modelo resulta em um aumento suave da condutividade acima do limiar de percolação, em claro contraste com a lei das misturas, que apresenta um aumento súbito de 10 ordens de grandeza da condutividade imediatamente acima do limiar de percolação. O comportamento de aumento mais suave seguido de uma estabilização com aumento constante da condutividade está de acordo com os valores obtidos experimentalmente, o que implica que, mesmo necessitando de ajustes, o modelo de resistência de tunelamento representa o comportamento observado nos compósitos condutores.

5 – CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos e analisados, podemos concluir que o simulador desenvolvido para realizar as simulações do limiar de percolação foi bem sucedido. Os valores de limiar de 34,31% para as PPy.FSA em matriz de PVDF coincidiu com o aumento da condutividade do compósito, assim como o limiar de 14,73% coincidiu com o aumento da condutividade dos compósitos de grafite em LCP.

A correta previsão do limiar de percolação pelo simulador indica que é possível caracterizar o limiar a partir dos dados de geometria da partícula, mas foi também demonstrado que utilizar os valores médios da geometria implicam em previsões imprecisas do limiar de percolação, enquanto se as características de polidispersão da geometria forem levadas em consideração é possível obter valores próximos à transição crítica da condutividade nos compósitos.

Adicionalmente, foi demonstrado através da fabricação de filmes condutores que a combinação de PVDF com PPy.FSA é viável para aplicação como compósitos condutores de eletricidade.

Por fim, os resultados obtidos para a previsão da condutividade nos compósitos em função da concentração de aditivos condutores foi parcialmente bem-sucedida. Apesar dos valores simulados apresentarem uma margem de erro de aproximadamente duas ordens de grandeza, o erro para as simulações de um mesmo compósito apresentam erro constante, o que indica a possibilidade de que o modelo está correto, mas que algum fator relevante não foi considerado. Entre os fatores não considerados na simulação que podem causar esse erro estão a não-linearidade da resistência de tunelamento em função da distância de tunelamento e a formação de películas de polímero isolante revestindo as partículas de aditivo condutor, impedindo assim contato direto entre as partículas.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adaptar os métodos de simulação para compósitos termicamente condutores, aplicando os mesmos fatores de geometria no limiar de percolação, e utilizando a teoria de dispersão de fônons na interface entre materiais para justificar a variabilidade de resistência de contato.

- Reprogramar o simulador para trabalhar com bibliotecas de partículas em espaço contínuo, que é um método utilizado em diversos artigos, ao invés de matrizes de espaço discretizado para então comparar os resultados obtidos por cada método.

- Expandir a funcionalidade do simulador para distribuir partículas de geometria de fibras com ondulamento, discos e plaquetas, e também para permitir a distribuição de partículas diferentes em um mesmo compósito para avaliar efeitos de sinergia entre diferentes aditivos.

- Adicionar funcionalidades ao simulador para realizar previsões de limiar de percolação por ligação e em matrizes de látices diferentes (hexagonal/dodecaédrico e triangular/tetraédrico, por exemplo) e avaliar o efeito desses parâmetros no limiar de percolação.

- Repetir a simulação do limiar de percolação para diferentes combinações de aditivos e polímeros isolantes para comprovar a repetibilidade do simulador.

- Caracterizar as propriedades de tunelamento e distância entre partículas de aditivos condutores em compósitos para obter previsões precisas de condutividade em função da concentração de aditivos condutores.

- Relacionar a variação de distância de tunelamento entre partículas ao efeito de piezorresistência exibido por alguns compósitos condutores.

7 – BIBLIOGRAFIA

- [1] FAZER, R. et al. **Polímeros Condutores**, Química Nova na Escola, N. 11, pp. 13-18, 2000
- [2] WANG, L.X. **Preparation, Properties and Applications of Polypyrroles**, Reactive & Functional Polymers Vol. 47, Issue 2, pp. 125-139, 2001
- [3] MARTINS, Richard Rachadel. **Blendas de Elastômero Termoplástico SEBS e Polianilina: Preparação e Avaliação das Propriedades Eletromecânicas**, Dissertação de mestrado, UFSC, 2008
- [4] GOYAL, R. K; SAMANT, S. D; THAKAR, A. K; KADAM, A. **Electrical Properties of Polymer/Expanded Graphite Nanocomposites with Low Percolation**. Journal of Physics D, Vol. 43, 2010
- [5], KOTA, Arun K; CIPRIANO, Bani H; POWELL, Dan; RAGHAVAN, Srinivasa R; BRUCK, Hugh, A. **Quantitative Characterization of the formation of an Interpenetrating phase composite in Polystyrene from the Percolation of Multiwalled Carbon Nanotubes**, Nanotechnology, Vol. 18, N. 50, 2007
- [6] SUN, Yao; BAO, Ha-Da; GUO, Zhao-Xia, YU, Jian. **Modeling of the Electrical Percolation of Mixed Carbon Fillers in Polymer-Based Composites**, Macromolecules Vol. 42, Issue 1, pp. 459-463, 2009
- [7] RIMSKA, Z. KREASALEK, V., SPACEK, J. **AC Conductivity of Carbon Fiber-Polymer Matrix Composites at the Percolation Threshold**, Polymer Composites, Vol. 23, N. 1, 2002
- [8] GRIMMET, G. **Percolation**, New York: Springer-Verlag, 1989
- [9] BERHAN, L; SASTRY, A. M. **Modeling Percolation in High-Aspect-Ratio Fiber Systems. II. The Effect of Waviness on the Percolation Onset**, Physical Review E, Vol. 75, 2007
- [10] CHATTERJEE, Avik, P. **Percolation Thresholds for Rod-like Particles: Polydispersity Effects**, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 20, N. 25, 2008

- [11] STAUFFER, D; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**, 2^a ed. Taylor and Francis, Londres, 1992
- [12] GUBBLES, F; JÉRÔME, R; TEYSSIÉ P; VANLATHEN, E; DELTOUR, R; CALDERONE, A; PARENTÉ, V; BRÉDAS, J. L. **Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A Useful Tool to Design Electrical Conductive Composites**, *Macromolecules*, Vol. 27, pp. 1972-1974, 1994
- [13] LI, Jing, KIM, Jang-Kyo. **Percolation Threshold of Conducting Polymer Composites Containing 3D Randomly Distributed Graphite Nanoplatelets**, *Composites Science and Technology* Vol. 67, pp. 2114-2120, 2007
- [14] MECKE, K. R; SEYFRIED, A. **Strong Dependence of Percolation Thresholds on Polydispersity**, *Europhysics Letters*, Vol. 58, V. 1, pp. 28-34, 2002
- [15] METROPOLIS, N. **The Beginning of the Monte Carlo Method**, *Los Alamos Science*, Special Issue, pp. 125-130, 1987
- [16] DALMAS, Florent; DENDIEVEL, Remy; CHAZEAU, Laurent; CAVAILLÉ, Jean-Yves; GAUTHIER, Catherine. **Carbon Nanotube-filled Polymer Composites. Numerical Simulation of Electrical Conductivity in Three-dimensional Entangled Fibrous Networks**, *Acta Materialia*, Vol. 54, pp. 2923-2931, 2006
- [17] AWARKE, Ali; LAUER, Sven; PISCHINGER, Stefan; WITTLER, Michael. **Percolation-Tunneling Modeling for the Study of the Electric Conductivity in LiFePO₄ Based Li-ion Battery Cathodes**, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 405-411, 2011
- [18] BALBERG, I. **A Comprehensive Picture of the Electrical Phenomena in Carbon Black-Polymer Composites**, *Carbon*, Vol. 40, pp. 139-143, 2002
- [19] YU, Y; SONG, G; SUN, L. **Determinant Role of Tunneling Resistance in Electrical Conductivity of Polymer Composites Reinforced by Well Dispersed Carbon Nanotubes**, *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, 2010

- [20] FOYGEL, M; MORRIS, R. D; ANEZ, D; FRENCH, S; SOBOLEV, V. L. **Theoretical and Computational Studies of Carbon Nanotube Composites and Suspensions: Electrical and Thermal Conductivity**, Physical Review Vol. 71, 2005
- [21] KEBLINSKI, P; CLERI, F. **Contact Resistance in Percolating Networks**, Physical Review, Vol. 69, 2004
- [22] ROSA, Bruna dos Santos. **Fibra de Sílica Amorfa Recoberta com Polipirrol: Obtenção, Caracterização e Estudo da Viabilidade de sua Utilização como Aditivo Semicondutor em Matriz Polimérica**, Trabalho de conclusão de curso, UFSC, 2010
- [23] GIROTTO, E. M., SANTOS I.A. **Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente**, Química Nova N. 25, pp. 639-647, 2002
- [24] DENG, Youjin; BLÖTE, Henk W. J. **Monte Carlo Study of the Site-Percolation Model in Two and Three Dimensions**, Physical Review E, Vol. 72, N. 1, 2005
- [25] FENG, Xiaomei; DENG, Youjin; BLÖTE, Henk, W. J. **Percolation Transitions in Two Dimensions**, Physical Review E, Vol. 78, 2008
- [26] NEWMAN, M. E. J; ZIFF, R. M. **Efficient Monte Carlo Algorithm and High-Precision Results for Percolation**, Physical Review Letters, Vol.85, N. 19, pp. 4104-4107, 2000
- [27] OLIVEIRA, P. M. C; NÓBREGA, R. A; STAUFFER, D. **Corrections to Finite Size Scaling in Percolation**, Brazilian Journal of Physics, Vol. 33, N. 3, pp. 616-618, 2003
- [28] LEE, Michael J. **Complementary Algorithms for Graphs and Percolation**, Physical Review E, Vol 76, 2007
- [29] LEE, Michael, J. **Pseudo-Random-Number Generators and the Square Site Percolation Threshold**, Physical Review E, Vol. 78, 2008
- [30] KIRKPATRICK, Scott. **Percolation and Conduction**, Review of Modern Physics, Vol.45, N. 4, pp. 574-588, 1973

- [31] KING, Julia A; BARTON, Rodwick L; Hauser, Rebecca A; Keith, Jason M. **Synergistic Effects of Carbon Fillers in Electrically and Thermally Conductive Liquid Crystal Polymer Based Resins**, Polymer Composites Vol. 29, N. 4, pp. 421-428, 2008
- [32] JAN, Naeem; STAUFFER, Dietrich. **Random Site Percolation in Three Dimensions**, International Journal of Modern Physics, Vol. 9, N. 2, pp. 341-347, 1998
- [33] BALLESTEROS, H. G; FERNÁNDEZ, L. A; MARTÍN-MAYOR, V; SUDUPE, A. M; PARISI G; RUIZ-LORENZO, J. J. **Scaling Corrections: Site Percolation and Ising Model in Three Dimensions**, Journal of Physics A, Vol. 32, N. 1, pp. 1-13, 1999
- [34] LORENZ, Christian D; ZIFF, Robert M. **Universality of the Excess Number of Clusters and the Crossing Probability Function in Three-dimensional Percolation**, Journal of Physics A Vol. 31, N. 40, 1998
- [35] GRASSBERGER, P. **Numerical Studies of Critical Percolation in Three Dimensions**, Journal of Physics, Vol. 25, N. 22, 1992

APÊNDICE A – SIMULADOR 2D

```
'''
Created on 02/12/2010

@author: rafael
'''
from __future__ import division
from tables import openFile
from numpy import *
from scipy.stats import norm
import time

random
lengf = 0

class Simulacao(object):

    def lerMatriz(self,x,y):

        matriz = 1

        if x > (dimen*4)-1 :
            matriz = matriz+4
            x = x - dimen*4

        if x > (dimen*2)-1 :
            matriz = matriz+2
            x = x - dimen*2

        if x > dimen-1 :
            matriz=matriz+1
            x = x - dimen

        if y > (dimen*4)-1:
            matriz = matriz + 32
            y = y - dimen*4

        if y > (dimen*2)-1:
```

```
        matriz = matriz + 16
        y = y - dimen*2

    if y > dimen-1 :
        matriz=matriz + 8
        y = y - dimen

    if matriz == 1:
        leitura = self.m1

    if matriz == 2:
        leitura = self.m2

    if matriz == 3:
        leitura = self.m3

    if matriz == 4:
        leitura = self.m4

    if matriz == 5:
        leitura = self.m5

    if matriz == 6:
        leitura = self.m6

    if matriz == 7:
        leitura = self.m7

    if matriz == 8:
        leitura = self.m8

    if matriz == 9:
        leitura = self.m9

    if matriz == 10:
        leitura = self.m10

    if matriz == 11:
        leitura = self.m11

    if matriz == 12:
```

```
        leitura = self.m12

    if matriz == 13:
        leitura = self.m13

    if matriz == 14:
        leitura = self.m14

    if matriz == 15:
        leitura = self.m15

    if matriz == 16:
        leitura = self.m16

    if matriz == 17:
        leitura = self.m17

    if matriz == 18:
        leitura = self.m18

    if matriz == 19:
        leitura = self.m19

    if matriz == 20:
        leitura = self.m20

    if matriz == 21:
        leitura = self.m21

    if matriz == 22:
        leitura = self.m22

    if matriz == 23:
        leitura = self.m23

    if matriz == 24:
        leitura = self.m24

    if matriz == 25:
        leitura = self.m25
```

```
if matriz == 26:
    leitura = self.m26

if matriz == 27:
    leitura = self.m27

if matriz == 28:
    leitura = self.m28

if matriz == 29:
    leitura = self.m29

if matriz == 30:
    leitura = self.m30

if matriz == 31:
    leitura = self.m31

if matriz == 32:
    leitura = self.m32

if matriz == 33:
    leitura = self.m33

if matriz == 34:
    leitura = self.m34

if matriz == 35:
    leitura = self.m35

if matriz == 36:
    leitura = self.m36

if matriz == 37:
    leitura = self.m37

if matriz == 38:
    leitura = self.m38

if matriz == 39:
    leitura = self.m39
```

```
if matriz == 40:
    leitura = self.m40

if matriz == 41:
    leitura = self.m41

if matriz == 42:
    leitura = self.m42

if matriz == 43:
    leitura = self.m43

if matriz == 44:
    leitura = self.m44

if matriz == 45:
    leitura = self.m45

if matriz == 46:
    leitura = self.m46

if matriz == 47:
    leitura = self.m47

if matriz == 48:
    leitura = self.m48

if matriz == 49:
    leitura = self.m49

if matriz == 50:
    leitura = self.m50

if matriz == 51:
    leitura = self.m51

if matriz == 52:
    leitura = self.m52

if matriz == 53:
```

```
        leitura = self.m53

    if matriz == 54:
        leitura = self.m54

    if matriz == 55:
        leitura = self.m55

    if matriz == 56:
        leitura = self.m56

    if matriz == 57:
        leitura = self.m57

    if matriz == 58:
        leitura = self.m58

    if matriz == 59:
        leitura = self.m59

    if matriz == 60:
        leitura = self.m60

    if matriz == 61:
        leitura = self.m61

    if matriz == 62:
        leitura = self.m62

    if matriz == 63:
        leitura = self.m63

    if matriz == 64:
        leitura = self.m64

    return leitura[x,y]

def alterarMatriz(self,x,y,valor):
```



```
matriz = 1

if x > (dimen*4)-1 :
    matriz = matriz+4
    x = x - dimen*4

if x > (dimen*2)-1 :
    matriz = matriz+2
    x = x - dimen*2

if x > dimen-1 :
    matriz=matriz+1
    x = x - dimen

if y > (dimen*4)-1:
    matriz = matriz + 32
    y = y - dimen*4

if y > (dimen*2)-1:
    matriz = matriz + 16
    y = y - dimen*2

if y > dimen-1 :
    matriz=matriz + 8
    y = y - dimen

if matriz == 1:
    leitura = self.m1

if matriz == 2:
    leitura = self.m2

if matriz == 3:
    leitura = self.m3

if matriz == 4:
    leitura = self.m4

if matriz == 5:
    leitura = self.m5
```

```
if matriz == 6:
    leitura = self.m6

if matriz == 7:
    leitura = self.m7

if matriz == 8:
    leitura = self.m8

if matriz == 9:
    leitura = self.m9

if matriz == 10:
    leitura = self.m10

if matriz == 11:
    leitura = self.m11

if matriz == 12:
    leitura = self.m12

if matriz == 13:
    leitura = self.m13

if matriz == 14:
    leitura = self.m14

if matriz == 15:
    leitura = self.m15

if matriz == 16:
    leitura = self.m16

if matriz == 17:
    leitura = self.m17

if matriz == 18:
    leitura = self.m18

if matriz == 19:
    leitura = self.m19
```

```
if matriz == 20:
    leitura = self.m20

if matriz == 21:
    leitura = self.m21

if matriz == 22:
    leitura = self.m22

if matriz == 23:
    leitura = self.m23

if matriz == 24:
    leitura = self.m24

if matriz == 25:
    leitura = self.m25

if matriz == 26:
    leitura = self.m26

if matriz == 27:
    leitura = self.m27

if matriz == 28:
    leitura = self.m28

if matriz == 29:
    leitura = self.m29

if matriz == 30:
    leitura = self.m30

if matriz == 31:
    leitura = self.m31

if matriz == 32:
    leitura = self.m32

if matriz == 33:
```

```
        leitura = self.m33

if matriz == 34:
    leitura = self.m34

if matriz == 35:
    leitura = self.m35

if matriz == 36:
    leitura = self.m36

if matriz == 37:
    leitura = self.m37

if matriz == 38:
    leitura = self.m38

if matriz == 39:
    leitura = self.m39

if matriz == 40:
    leitura = self.m40

if matriz == 41:
    leitura = self.m41

if matriz == 42:
    leitura = self.m42

if matriz == 43:
    leitura = self.m43

if matriz == 44:
    leitura = self.m44

if matriz == 45:
    leitura = self.m45

if matriz == 46:
    leitura = self.m46
```

```
if matriz == 47:
    leitura = self.m47

if matriz == 48:
    leitura = self.m48

if matriz == 49:
    leitura = self.m49

if matriz == 50:
    leitura = self.m50

if matriz == 51:
    leitura = self.m51

if matriz == 52:
    leitura = self.m52

if matriz == 53:
    leitura = self.m53

if matriz == 54:
    leitura = self.m54

if matriz == 55:
    leitura = self.m55

if matriz == 56:
    leitura = self.m56

if matriz == 57:
    leitura = self.m57

if matriz == 58:
    leitura = self.m58

if matriz == 59:
    leitura = self.m59

if matriz == 60:
    leitura = self.m60
```

```

    if matriz == 61:
        leitura = self.m61

    if matriz == 62:
        leitura = self.m62

    if matriz == 63:
        leitura = self.m63

    if matriz == 64:
        leitura = self.m64

    leitura[x,y] = valor

def Simular(self,carga):

    carga=carga*((1-cristal)**(-1))
    #global glcond
    global glpercs
    global glinter
    global minranwalks
    global glintercon

    h5file =
    openFile("matrizA.h5",mode="w",title="Teste de
matriz")

    h6file =
    openFile("matrizB.h5",mode="w",title="Teste de
matriz")

    h7file =
    openFile("matrizC.h5",mode="w",title="Teste de
matriz")

    h8file =
    openFile("matrizD.h5",mode="w",title="Teste de
matriz")

    h5file.createArray("/", "matriz1", zeros([
dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")

```

```

        h5file.createArray("/", "matriz2", zeros([
dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz3", zeros([
dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz4", zeros([
dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz5", zeros([
dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz6", zeros([
dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz7", zeros([
dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz8", zeros([
dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz9", zeros([
dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz10", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz11", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz12", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz13", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz14", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz15", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h5file.createArray("/", "matriz16", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h6file.createArray("/", "matriz17", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h6file.createArray("/", "matriz18", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h6file.createArray("/", "matriz19", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h6file.createArray("/", "matriz20", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h6file.createArray("/", "matriz21", zeros(
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h6file.createArray("/", "matriz22", zeros(

```

```

[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h6file.createArray("/", "matriz23", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h6file.createArray("/", "matriz24", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h6file.createArray("/", "matriz25", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h6file.createArray("/", "matriz26", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h6file.createArray("/", "matriz27", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h6file.createArray("/", "matriz28", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h6file.createArray("/", "matriz29", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h6file.createArray("/", "matriz30", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h6file.createArray("/", "matriz31", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h6file.createArray("/", "matriz32", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h7file.createArray("/", "matriz33", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h7file.createArray("/", "matriz34", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h7file.createArray("/", "matriz35", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h7file.createArray("/", "matriz36", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h7file.createArray("/", "matriz37", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h7file.createArray("/", "matriz38", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h7file.createArray("/", "matriz39", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h7file.createArray("/", "matriz40", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h7file.createArray("/", "matriz41", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h7file.createArray("/", "matriz42", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")

```



```

        h7file.createArray("/", "matriz43", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h7file.createArray("/", "matriz44", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h7file.createArray("/", "matriz45", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h7file.createArray("/", "matriz46", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h7file.createArray("/", "matriz47", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h7file.createArray("/", "matriz48", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz49", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz50", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz51", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz52", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz53", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz54", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz55", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz56", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz57", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz58", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz59", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz60", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz61", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz62", zeros (
[dimen,dimen], dtype=int), "matriz de teste")
        h8file.createArray("/", "matriz63", zeros (

```

```
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
    h8file.createArray("/", "matriz64", zeros(
[dimen,dimen],dtype=int),"matriz de teste")
```

```
self.m1=h5file.root.matriz1.read()
self.m2=h5file.root.matriz2.read()
self.m3=h5file.root.matriz3.read()
self.m4=h5file.root.matriz4.read()
self.m5=h5file.root.matriz5.read()
self.m6=h5file.root.matriz6.read()
self.m7=h5file.root.matriz7.read()
self.m8=h5file.root.matriz8.read()
self.m9=h5file.root.matriz9.read()
self.m10=h5file.root.matriz10.read()
self.m11=h5file.root.matriz11.read()
self.m12=h5file.root.matriz12.read()
self.m13=h5file.root.matriz13.read()
self.m14=h5file.root.matriz14.read()
self.m15=h5file.root.matriz15.read()
self.m16=h5file.root.matriz16.read()
self.m17=h6file.root.matriz17.read()
self.m18=h6file.root.matriz18.read()
self.m19=h6file.root.matriz19.read()
self.m20=h6file.root.matriz20.read()
self.m21=h6file.root.matriz21.read()
self.m22=h6file.root.matriz22.read()
self.m23=h6file.root.matriz23.read()
self.m24=h6file.root.matriz24.read()
self.m25=h6file.root.matriz25.read()
self.m26=h6file.root.matriz26.read()
self.m27=h6file.root.matriz27.read()
self.m28=h6file.root.matriz28.read()
self.m29=h6file.root.matriz29.read()
self.m30=h6file.root.matriz30.read()
self.m31=h6file.root.matriz31.read()
self.m32=h6file.root.matriz32.read()
self.m33=h7file.root.matriz33.read()
self.m34=h7file.root.matriz34.read()
self.m35=h7file.root.matriz35.read()
self.m36=h7file.root.matriz36.read()
self.m37=h7file.root.matriz37.read()
```

```

self.m38=h7file.root.matriz38.read()
self.m39=h7file.root.matriz39.read()
self.m40=h7file.root.matriz40.read()
self.m41=h7file.root.matriz41.read()
self.m42=h7file.root.matriz42.read()
self.m43=h7file.root.matriz43.read()
self.m44=h7file.root.matriz44.read()
self.m45=h7file.root.matriz45.read()
self.m46=h7file.root.matriz46.read()
self.m47=h7file.root.matriz47.read()
self.m48=h7file.root.matriz48.read()
self.m49=h8file.root.matriz49.read()
self.m50=h8file.root.matriz50.read()
self.m51=h8file.root.matriz51.read()
self.m52=h8file.root.matriz52.read()
self.m53=h8file.root.matriz53.read()
self.m54=h8file.root.matriz54.read()
self.m55=h8file.root.matriz55.read()
self.m56=h8file.root.matriz56.read()
self.m57=h8file.root.matriz57.read()
self.m58=h8file.root.matriz58.read()
self.m59=h8file.root.matriz59.read()
self.m60=h8file.root.matriz60.read()
self.m61=h8file.root.matriz61.read()
self.m62=h8file.root.matriz62.read()
self.m63=h8file.root.matriz63.read()
self.m64=h8file.root.matriz64.read()

perc = 0
k=0
l=carga

        if geofibra == 1: # distribuicao em
fibras
        while k < l:
            lengf = leng
            if distribuicao == 1:
                                lengf =
random.lognormal(logmean,logstd)
correcaolognormal
                                *
```

```

        x=random.randint(1-int(lengf),
(dimen*8)-1+int(lengf))
        y=random.randint(1-int(lengf),
(dimen*8)-1+int(lengf))
        t=random.random_sample()*2*pi

        propy=sin(t)
        if propy < 0 :
            diry = -1
            propy = -propy
        else:
            diry = 1

        propx=cos(t)
        if propx < 0 :
            dirx = -1
            propx = -propx
        else:
            dirx=1

        totalpoints=lengf*(propy+propx)

        xacc=0
        yacc=0

        if x >= 1 and x < (dimen*8)-1
and y >= 1 and y < (dimen*8)-1 and k < l:
            self.alterarMatriz(x,y,1)
            k=k+1

        for i in range(int(totalpoints)
+1):

            xacc=xacc+propx
            yacc=yacc+propy

            if xacc >= yacc:
                x = x + dirx
                xacc = 0
            else:

```

```

        y = y + diry
        yacc = 0

        if x >= 1 and x < (dimen*8)-
1 and y >= 1 and y < (dimen*8)-1:
            #if self.lerMatriz(x,y)
== 0 :
                                                    #
self.alterarMatriz(x,y,1)
            #      k=k+1
            self.alterarMatriz(x,y,1
)
            k=k+1

        elif geofibra == 2 : #distribuicao
aleatoria
            perc = 0
            k=0
            l=carga
            while k < l:
                x=random.randint(1,(dimen*8)-1)
                y=random.randint(1,(dimen*8)-1)
                if self.lerMatriz(x,y) == 0 :
                    self.alterarMatriz(x,y,1)
                    k=k+1

        elif geofibra == 3 : # distribuicao
esferas
            perc = 0
            k=0
            l=carga
            while k < l:
                                                    diamesf =
random.lognormal(logmean,logstd)
                x=random.random()*((dimen*8)-
2+diamesf)+(1-diamesf)
                y=random.random()*((dimen*8)-
2+diamesf)+(1-diamesf)
                for i in range(int(-
round(diamesf/2)),int(round(diamesf/2)+1)):

```



```

        conx.append(conx[conl]+1)
        cony.append(cony[conl])
    else :
        conxalt.append(conx[conl]+1)
        conyalt.append(cony[conl])
        concount=concount+1
        if self.lerMatriz(conx[conl]-
1,cony[conl]) == 1 :
            self.alterarMatriz(conx[conl]-
1,cony[conl],2)
        if concount <= 5000000 :
            conx.append(conx[conl]-1)
            cony.append(cony[conl])
        else:
            conxalt.append(conx[conl]-1)
            conyalt.append(cony[conl])
            concount=concount+1
            if
self.lerMatriz(conx[conl],cony[conl]+1) == 1 :
                self.alterarMatriz(conx[conl],co
ny[conl]+1,2)
            if concount <= 5000000 :
                conx.append(conx[conl])
                cony.append(cony[conl]+1)
            else :
                conxalt.append(conx[conl])
                conyalt.append(cony[conl]+1)
                concount=concount+1
                if
self.lerMatriz(conx[conl],cony[conl]-1) == 1 :
                    self.alterarMatriz(conx[conl],co
ny[conl]-1,2)
                if concount <= 5000000 :
                    conx.append(conx[conl])
                    cony.append(cony[conl]-1)
                else :
                    conxalt.append(conx[conl])
                    conyalt.append(cony[conl]-1)
                    concount=concount+1
            conl=conl+1
        if conl == 5000000 :

```

```

        conx = conxalt
        cony = conyalt
        conxalt = []
        conyalt = []
        conl = 0
        concount = concount - 5000001

    for i in range(dimen*8):
        if self.lerMatriz(i, (dimen*8)-2)
> 1 :
            perc = 1

    glpercs = glpercs + perc

    cargafracao = carga*(dimen*8-2)**(-2)

    inter = intercount*(carga**(-1))

    glinter.append(inter)
    if calcranwalk == 1 :
        if len(ranwalk) > 0 :
            glminranwalks.append(min(ranwalk
))

    h5file.close()
    h6file.close()
    h7file.close()
    h8file.close()

distribuicao = 1 #input: 1-lognormal 2-normal 3-
simples
logmean = 0.1931 #input: comprimento da fibra
lognormal
logstd = 1 #input: desvio padrao do comprimento

```



```

de fibra lognormal
leng = 10 #input: comprimento para fibra
monodispersa
dimen = 115 #input: dimensao de aresta das
submatrizes, dimensao total = dimen*8-2
iteracoes = 10 #input: numero de iteracoes de
percolacao por valor diferente de carga
cargainicial=0.64 #input: fracao do volume total
preenchido por carga condutora (sitio aberto)
incremento=0.005 #input: incremento na fracao de
carga condutora
nincrementos=1 #input: numero de incrementos na
fracao de carga condutora
testedimensao=1 #input: 0 testa variacao de
carga, 1 testa variacao de dimensao
geofibra = 1 #input: 2 testa pontos dispersos, 1
testa fibras, 3 testa esferas
diamesf = 5 #input: diametro da esfera
condmatriz = 10**(-12) #condutividade da matriz
condcarga1 = 0.17 #condutividade da carga1
cristal = 0.0 #cristalinidade da matriz
simulacao = Simulacao()
stepcarga = 0.005
iteracarga = 1
calcranwalk = 0
correcaolognormal = 1 # o calculo de lognormal e
multiplicado por esse valor

glinter = []
glpercs = 0
glminranwalks = []
findimensao = []
finpercolacao = []
fincond = []
fininter=[]
finminwalkmean = []

if testedimensao == 1:
    print str(time.clock())
    for itecarga in range(iteracarga) :

```

```

                                for dimen in
[5,6,7,8,9,10,15,25,35,45,60,75,90,115,140,175]:
    for ite in range(iteracoes):
        simulacao.Simular(int(((dimen*8-
2)**2)*(cargainicial+stepcarga*itecarga))+1)
        print str(dimen)
        findimensao.append(dimen*8-2)
        finpercolacao.append(glpercs)
        finminwalkmean.append(mean(glminranw
alks))

        fininter.append(mean(glinter))
        glinter = []
        glpercs = 0
        glminranwalks = []
        print chr(7)

else:
    print str(time.clock())
    for nivelcarga in range(nincrementos):
        for ite in range(iteracoes):
            print 'Carga ' +
str(100*(cargainicial+incremento*nivelcarga)) +
'%, Iteracao ' + str(ite+1) + ':'
            simulacao.Simular(int(((dimen*8-
2)**2)*(cargainicial+incremento*nivelcarga))+1)

print str(time.clock())
print ''
print 'carga: ' +
str(cargainicial+stepcarga*itecarga)
print 'dimensao: ' + str(findimensao)
print 'percolacoes: ' + str(finpercolacao)
print 'randomwalk: ' + str(finminwalkmean)
print 'interconectividade: ' + str(fininter)
glinter = []
glpercs = 0
glminranwalks = []
findimensao = []
finpercolacao = []
fincond = []
fininter=[]

```